Die chemischen Vorgänge

bei der

Kumys- und Kefirgärung.

Ueber die Oxydation

von

Aminen

mittels übermangansaurer Salze.

Von

Dr. Alexander Ginzberg.

Die chemischen Vorgänge

bei der

Kumys- und Kefirgärung.

Ueber die Oxydation

von

Aminen

mittels übermangansaurer Salze.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Alexander Ginzberg

aus Polotzk (Russland).

St. PETERSBURG.
Buchdruckerei von A. Wienecke, Katharinenhofer Pr. 15.
1912.

DEM ANDENKEN

meines 1905 verstorbenen Bruders

MAXIMILIAN

gewidmet.

ERSTER TEIL.

Die chemischen Vorgänge

bei der

Kumys- und Kefirgärung.

Mit 4 Diagrammen im Text und einer Tafel der Mikrophotogramme.

Inhaltsverzeichnis.

Seite.

Einleitung 1

Theoretischer Teil (Stand der Frage über Kumys- und Kefirgärung) . . . . . 2—7

Kumys . . . . . 7—30

Allgemeiner Teil 7

Eigene Untersuchungen über Steppenkumys 8

Künstlicher Kumys 25

Kefir . . . . . 30—33

Zusammenfassung und Thesen . . . . . 33—36

Tafelerklärung 37

Tafel der Mikrophotogramme 38

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0046

Einleitung.

Mit der Kumysbereitung aus Stutenmilch beschäftigen sich die östlichen Nomadenstämme Rußlands. Sie säuern die Milch ihrer Stuten mit einem speziellen Ferment oder mit altem Kumys ein.

Der Kefir ist bei den kaukasischen Bergstämmen heimisch, die ihn aus Kuhmilch mit Hilfe besonderer Kefirkörner, die in Kuh- oder Ziegenmilch gezüchtet werden, bereiten.

Die Geschichte beider Getränke ist durch ihr Alter und ihre spezifische Mythologie interessant, da die letzteren mit ihrer Abstammung und ihren Eigenschaften eng verknüpft sind. In dem Rahmen dieser Abhandlung ist es nicht möglich, auf diese Punkte näher einzugehen. Diejenigen, die sich für diese Frage speziell interessieren, finden Näheres darüber außer in der ziemlich großen Literatur in russischer Sprache, in der in deutscher Sprache verfaßten Abhandlung im Handbuch der allgemeinen Therapie von Ziemßen, ferner in der Zeitschr. f. diätet. u. physikal. Ther. 5, 302 (1901—1902), Abhandlung von Dr. Löwenson, „Kumys und seine Anwendung bei Lungentuberkulose“ und in dem populären englischen Werke über Kumys von Karrik usw.

Wir wollen nur bemerken, daß schon Herodot von einem aus Stutenmilch bereiteten Getränke, das von den alten Skythen jahrhundertelang vor unserer Zeitrechnung genossen wurde, spricht. Ferner ist es bekannt, daß zur Zeit des mongolischen Joches in Rußland die Tataren, die russischen Fürsten und die ausländischen forschungsreisenden Gäste, die zu ihnen kamen, mit Kumys bewirteten. Aber erst in den sechziger Jahren, als im Gouvernement Samara und nachher auch in den anderen Steppengouvernements die ersten Heilanstalten mit Kumysbehandlung er-

öffnet wurden, erwachte das wissenschaftliche Interesse für den Kumys. Gegenwärtig kommen jährlich Tausende von Kranken und Erschöpften nach den Steppen, wo sie sich vom Ende des Frühlings bis Ende des Sommers an Kumys laben.

Der bei den kaukasischen Bergbewohnern aufgefundene Kefir gelangte erst 1867 in den Besitz der Wissenschaft.

Dr. Sipovsky erstattete in der kaukasischen medizinischen Gesellschaft den ersten genauen Bericht über dieses geheimnisvolle Getränk, das die kaukasischen Bergbewohner bis dahin vor den Fremden zu verheimlichen gesucht hatten. Auf das Entstehen des Getränkes soll sich eine Sage beziehen: „die Körner, aus denen der Kefir bereitet wird, seien von dem Propheten Mohammed der Bevölkerung geschenkt worden und würden ihre zauberhafte Kraft verlieren, sobald sie in die Hände der Fremden gelangen würden."

Gegenwärtig sind beide Getränke im festen Besitze der Wissenschaft und werden eifrig von Ärzten, Biologen und Chemikern studiert.

Theoretischer Teil.

Vom wissenschaftlichen Standpunkte aus muß man in der Kumys- und Kefirfrage folgendes hervorheben.

Zur Bereitung der beiden Getränke wird Milch benutzt, ein Produkt, das einen großen Nährwert besitzt, und das schon von der Natur als Nahrungsmittel für den tierischen Organismus während der entscheidendsten Periode, wie z. B. die ersten Lebenswochen, bestimmt ist.

Dieses Nahrungsprodukt, der Kefir- oder Kumysgärung ausgesetzt, bekommt einen noch größeren Nährwert und erlangt eine noch höhere Bedeutung bei der Ernährung von durch Krankheit geschwächten Menschen, die an unregelmäßiger Verdauungstätigkeit usw. leiden, wo gleichwie im ersten jugendlichen Alter keine andere Speise vom Organismus aufgenommen werden kann.

Kefir ist gegenwärtig ziemlich gut in West-Europa bekannt und so verbreitet, daß er in allen Kurorten und Heilanstalten, wo die Frage einer regelmäßigen und verstärkten Nährung eine Rolle spielt, angewandt wird.

Kumys ist in West-Europa weniger bekannt und wird weniger gebraucht, weil es viel schwieriger ist, ihn gut und wohlschmeckend herzustellen. Auch ist die Kontrollierung seiner Zubereitung sehr schwierig. Das kommt wohl davon, daß es keine den Kefirkörnern analoge Kumys-

körner[1]) gibt, was seine Zubereitung bedeutend erschwert und sein Studium kompliziert macht.

In der vorliegenden Arbeit wird man alle Tatsachen angeführt finden, mit Hilfe derer es mir gelang, die „Kumysgärung" aufzuklären und, was noch wichtiger ist, die chemischen Normen für dieselbe festzustellen, so daß jetzt jeder Chemiker, der ein wenig Bakteriologie versteht, schon allein mit Hilfe von Titrierungen imstande sein wird, die Gärung zu verfolgen und überall einen guten Kumys zu bereiten.

Als zweite Ursache, weshalb der Kumys in West-Europa weniger verbreitet ist als der Kefir, kann wohl die Tatsache gelten, daß der Kumys in Mengen von etwa 3 bis 5 l täglich getrunken werden muß.[2])

Solch große Mengen Flüssigkeit zu sich zu nehmen, gelingt besonders durch die Verhältnisse einer russischen Steppe, d. h. in heißem und trockenem Klima, wo die Ausdünstungen des Körpers kräftig vor sich gehen und der Organismus sozusagen permanent Durst hat, jedenfalls eine große Neigung zum Trinken vorhanden ist.[3]) Außer den Steppen, die es in West-Europa nicht gibt, ist noch Stutenmilch für den Kumys erforderlich, die schwerer zu haben ist als Kuhmilch. Aber diese Hindernisse sind nicht ausschlaggebend, denn auch in West-Europa gibt es genug Ortschaften mit warmem und trockenem Klima, und wenn es noch heute schwierig ist, Stutenmilch zu bekommen, so werden doch unzweifelhaft bei Nachfrage auch Angebote hervortreten, denn Pferde hat man ja überall.

Kumys ist ein leichtflüssiges und aufbrausendes Getränk, fast nicht dicker als Milch, von angenehmem, etwas saurem Geschmack. Beim Öffnen der Flaschen, in denen er gewöhnlich reif wird, fließt er wie Champagner über, weshalb es nötig ist, sie vorsichtig aufzukorken. Oder man kann ihn durch einen speziellen Hahn, der in den Korken hineingeschraubt wird, unmittelbar in das Glas gießen. Der Kumys läßt sich leicht gläserweise trinken und wirkt angenehm erfrischend.

---

[1]) Einem der Kumysforscher in Rußland, N. Golubow (Klinische und Bakteriologische Untersuchungen über Kumys, 1890, S. 120), gelang es, die Bildung von Kumyskörnern zu beobachten, die wie Hirsekörner aussahen und nach dem Trocknen und Aufbewahren fähig waren, in Stutenmilch die Kumysgärung zu bedingen.

[2]) Diese Menge des Getränkes vermindert, wie es anfangs scheinen könnte, den Appetit nicht, sondern sie wirkt im Gegenteil auf den letzteren anregend, so daß der Kranke den Eindruck eines Vielfraßes macht.

[3]) Diese Menge von Kumys wird nicht so groß erscheinen, wenn man in Betracht zieht, wieviel Bier (3 bis 4 l) von Manchen in Deutschland und Wein mit Wasser (2 bis 4 l) in Frankreich getrunken wird.

Kefir ist eine dicke, aufbrausende Flüssigkeit und durch seine Konsistenz etwas dünnem Sauerschmante ähnlich, von sehr angenehmem Geschmack, er läßt sich aber nicht in so großer Menge wie der Kumys trinken, er ruft schnell im Magen das Gefühl der Sättigung und der Befriedigung hervor, wie es gewöhnlich nach Aufnahme von Speisen der Fall ist.

Zur Orientierung über diese drei Getränke, Milch, Kefir und Kumys, bringen wir die nachfolgende Tabelle der chemischen Zusammensetzungen der mittleren Sorten von Frauen-, Kuh- und Stutenmilch, von Kumys und Kefir.

Die einzelnen Bestandteile (auf 1000 T. des Produktes berechnet)	Frauen-	Stuten-	Kuh-	Kefir mittlerer	Kumys mittlerer
		Milch[1])			
Wasser	875,8 *838,8—914,0*	905,8 *882,4—925,3*	872,7 *803,2—903,0*	Ohne Veränderung	Ohne Veränderung
Mineralische Substanzen	3,0 *1,3—8,5*[6])	3,6 *2,2—12,0*	7,2 *5,0—14,5*	„	„
Fett	37,4 *12,7—62,0*	11,4[2]) *1,2—24,5*	36,8 *14,8—67,4*[7])	„	
Milchzucker	63,7 *17,8—87,6*	58,7 *36,2—91,9*	49,4 *32,3—57,7*	26,7 *14,8—38,4*	23,4 *0,00—40,2*
Eiweißstoffe	20,1 *6,8—50,2*	20,5[2]) *13,3—30,0*	33,9 *18,4—57,9*	33,1 *28,3—36,0*	23,3[3]) *19,34—27,94*
Casein mit CaO und P_2O_5	8,0 *2,0—18,5*	14,6[3]) *7,0—19,1*	28,8 *19,1—46,5*	—	—
Casein fast ohne CaO und wenig P_2O_5	—	—	—	27,7 *21,7—33,4*	11,69 *6,9—14,7*
Albumin	12,1 *2,8—24,8*	5,0[3]) *2,8—14,0*	5,1 *2,3—16,1*	2,5 *0,3—4,3*	4,18 *3,2—6,0*
Acidalbumin	0	0	0	1,1 *0,9—3,0*	1,57 *0,8—3,5*
Hemialbumose	0	0	0	2,82 *1,9—4,1*	4,45 *4,2—4,9*
Pepton	0	0	0	0,46 *0,14—0,82*	1,94 *0,2—4,2*
Milchsäure	0	0	0	7,3 *5,4—9,1*	6,0[5]) *4,2—8,0*
Alkohol	0	0	0	8,8 *2,4—12,2*	14,4 *5,6—27,5*
Kohlendioxyd	0	0	0	2,2[4]) *1,8—2,9*	3,33 *0,2—6,9*

[1]) Die Zahlen für Milch sind aus Königs Werk: Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., 1903 (siehe Anmerkungen 6 und 7) entnommen. Die mittleren Zahlen für den Kefir und den Kumys sind nicht aus König entnommen, sondern

Aber bevor wir zum Vergleiche übergehen, muß bemerkt werden, daß Frauen- und Stutenmilch einerseits und Kuhmilch andererseits erheblich voneinander verschieden sind, da weder Frauen- noch Stutenmilch beim Sauerwerden einen dicken Brei bilden (Sauermilch), wie es bei der Kuhmilch der Fall ist. Casein fällt bei den zwei ersten Milcharten in Form von äußerst zarten und kleinen, auf der Zunge nicht fühlbaren Flocken aus und verändert dabei fast gar nicht die Konsistenz der Flüssigkeit. Diese Caseine besitzen nach dem Trocknen verschiedene Eigenschaften,[8]) so z. B. löst sich das Casein der Frauenmilch leicht und vollständig in Wasser auf, dasjenige der Stutenmilch etwas schwieriger, dagegen ist das Casein der Kuhmilch in

---

von mir berechnet aus dem Vergleiche der Analysen von meist gleichartigen Sorten des einen und des anderen Getränkes.

[2]) In allen Analysen der russischen Milchsorten sind die Zahlen höher und schwanken für Fett in den Grenzen 13,1 bis 19,0, für Eiweißstoffe 22,2 bis 31,0.

[3]) Diese Zahlen fehlen bei König und sind nach anderen Quellen, hauptsächlich nach russischen, nämlich Biel, Stange, Allik usw. zusammengestellt.

[4]) Da die Zahlen für Kohlensäuregas in den Analysen fehlen, sind sie nach der Analogie mit Kumys berechnet, für den sie gewöhnlich bestimmt wurden.

[5]) Indem ich aus den in der Literatur vorhandenen Angaben die Zahl 6,0 als Mitte in den Grenzen 4,2 bis 8,0 anführe, muß ich bemerken, daß alle diejenigen Arten Kumys, die ich i. J. 1907 bis 1908 in einigen Ortschaften des Gouvernements Ufa zu prüfen bekam, eine Säurestärke von etwa 10,0 in den Grenzen von 6,63 bis 12,1 zeigten.

[6]) In Königs zusammenfassender Tabelle von 173 Analysen (S. 110) sind für die Mineralsubstanzen die Grenzen von 0,13 bis 1,87 angegeben. Die Herkunft der Zahl 1,87 ist ganz unverständlich, denn in den Analysen ist sie nicht vorhanden, und wenn man die in drei Analysen vom Jahre 1848 vorhandenen Zahlen 1,51, 1,55 und 1,77, und die in zwei Analysen vom Jahre 1857 vorhandenen 1,33 und 1,02 außer Acht läßt, so würde der sich nur zweimal wiederholende Wert 0,85 die höchste Zahl sein.

[7]) Auch hier sind die Grenzen 1,48 bis 9,88 % angeführt, aber wenn man aus 705 Analysen (Tabellen A und B) die 8 zweifelhaften Analysen vom Jahre 1856 von Vernois und Beckerel und die 2 Analysen vom Jahre 1876 mit den Zahlen 7,40 und 7,69 außer Acht lassen würde, so bleibt als höchste Zahl der von König angeführten Analysen die Zahl 6,74, wobei man im allgemeinen nur in 7 Analysen mehr als 6 % finden kann.

[8]) Siehe Fußnote S. 6.

Wasser fast unlösbar. Ebenso lösen sich diese Caseine ungleich leicht und in derselben Reihenfolge in künstlichem Magensaft auf, d. h. leichter lösbar als die anderen ist das Casein der Frauenmilch, schwieriger dagegen das der Stutenmilch, am schwierigsten dasjenige der Kuhmilch.

Das Studium dieser Milchsorten und der Caseine[1]) zeigt, daß wir es hier mit dem gleichen Eiweißstoffe zu tun haben, der aber in den verschiedenen Sorten mit ziemlich ungleichen Mengen von Calciumoxyd und Phosphorsäureanhydrid verbunden ist, deren Zahlen z. B. für Kuh- und Stutencasein in folgenden Grenzen schwanken:

	CaO	P_2O_5
Casein der Kuhmilch	4,93	4,15
„ „ Stutenmilch . . .	1,70	1,36

Beim Vergleichen der Zusammensetzung der Frauen-, Stuten- und Kuhmilch sehen wir allgemein, daß die Stutenmilch der Zusammensetzung nach der Frauenmilch bedeutend näher steht als die Kuhmilch. So ist die Menge der Mineralsalze in der Frauen- und Stutenmilch fast gleich und zwar doppelt so klein als diejenige der Kuhmilch, ebenso ist in der Frauen- und Stutenmilch die Menge des Milchzuckers gleich, wobei beide genannte Sorten viel reicher an Milchzucker sind als die Kuhmilch. Die Menge der Eiweißstoffe ist bei ihnen quantitativ und auch qualitativ fast gleich, bei jeder einzelnen aber quantitativ kleiner als diejenige der Kuhmilch. Nur die Menge des Fettes ist in der Frauen- und Kuhmilch beinahe gleich, und zwar bedeutend größer als in der Stutenmilch.

Indem wir zu den aus der Stutenmilch und Kuhmilch zubereiteten Getränken „Kumys“ und „Kefir“ übergehen, muß bemerkt werden, daß die oben angeführten Tatsachen schon genügen, um dem Kumys vor dem Kefir den Vorzug zu geben, da der Kumys aus einer solchen Milch bereitet wird, die der

---

[1]) Langard, Vergleichende Untersuchungen über Frauen-, Kuh- und Stutenmilch. Virchows Archiv 1875. — Biel, Studien über Eiweißstoffe des Kumys und des Kefirs. Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland 1886 Dort sind auch andere literarische Angaben zu finden. Siehe auch Handb. d. Biochem. d. Menschen u. d. Tiere, von Carl Oppenheimer, 3, 382 bis 432, 1910. (Hier sind zahlreiche literarische Angaben über Milch angeführt.)

Frauenmilch, d. h. einem für den menschlichen Organismus natürlichen Nahrungsprodukte am nächsten steht.

Ferner sehen wir, indem wir Kefir und Kumys einerseits, mit der Milch andererseits vergleichen, daß die Kumys- und Kefirgärungen eine Reihe von Veränderungen in der Milch hervorgerufen haben, wobei parallel mit der Verminderung der Menge des Milchzuckers, Milchsäure, Alkohol und Kohlensäure ganz neu erschienen sind; ferner haben die Eiweißstoffe eine Reihe von Veränderungen erlitten, wobei das Casein fast die ganze Menge des daran gebunden gewesenen Calciumoxyds und mehr als die Hälfte des Phosphorsäureanhydrids[1]) verlor; gleichzeitig sind Casein und Albumin dem Prozesse der Peptonisierung unterworfen worden.

Wir sehen hier folglich drei parallel verlaufende Prozesse: Milchsäuregärung, Alkoholgärung und Eiweißpeptonisierung.

Mit der Entwicklung der Bakteriologie wurde natürlich das ganze Studium darauf gerichtet, die bakteriologischen Erreger der erwähnten Prozesse zu finden, um so mehr, als beim Untersuchen unter dem Mikroskop sich Kumys und Kefir als von Gärungspilzen dicht bewohnt herausstellten. Es wurde dem Studium der Flora des Kumys und des Kefirs viele Mühe und Arbeit gewidmet, und heute haben wir darüber schon eine reiche Literatur, aber bis jetzt sind die Meinungen in dieser Frage noch sehr verschieden.

Ich werde hier die bekannte Literatur nicht eingehend anführen, sondern nur auf die sich widersprechenden Resultate hinweisen, zu denen verschiedene Forscher gelangt sind. Von nun an werde ich eines klaren Überblickes wegen Kefir und Kumys besonders behandeln.

Kumys.

In der Kumysflora sind folgende Pilze aufgefunden worden: 1. Hefezellen [Saccharomyces, wahrscheinlich Torula[2])], womit alle Forscher einverstanden sind; ferner 2. das Milchsäurestäbchen Pasteur-Hüppe, kurz und biskuitförmig, (Landowski, Cochin, Biel, Gri-

[1]) Siehe Biel, l. c.

[2]) Lafar, Handb. der technischen Mykologie, 2. Aufl. 2, 125.

goriew, Stange, Schipin, Golubow); 3. ein langer Bacillus, der im Kumys vorherrschend ist, und dem man verschiedene Eigenschaften und Tätigkeiten zuschreibt; die einen schreiben ihm willkürliche Bewegungen (Sorokin, Stange, Schipin), die anderen — die Bildung von Sporen zu (Grigoriew, Stange), die dritten endlich behaupten, daß der Bacillus unbeweglich sei und keine Sporen bilde, und allgemein nur als vegetative Form des kleinen Bacillus acidi lactici Pasteur-Hüppe erscheine (Golubow); ferner schreiben manche dem Bacillus die Fähigkeit zu, Buttersäuregärung hervorzurufen (Grigoriew), andere die Fähigkeit, Eiweißstoffe zu peptonisieren (Stange, Schipin), die dritten endlich — die Fähigkeit, Milchsäuregärung hervorzurufen (Golubow, Schipin); 4. außerdem wurden noch Kokken gefunden (Grigoriew, Stange), die, wie es scheint, keinen Einfluß auf die Kumysgärung haben; 5. endlich sind in den Plattenkulturen Oidium lactis (Stange), Sarcina alba, Bacillus subtillis, Clostridium butyricum und noch andere vorgekommen, die aber als Verunreinigungen erkannt wurden.

Vom chemischen Standpunkte aus wurde die Frage nicht besser beleuchtet, trotz zahlreicher Analysen, da dieselben ungleich waren und sich auf mannigfaltige Reifestufen des Kumys bezogen.

In diesem Zustand befand sich die Angelegenheit, als dank der Freundlichkeit des Direktors der bekannten Kumysheilanstalt „Andrejew-Sanatorium", Dr. A. N. Rubel, mir die Möglichkeit gegeben wurde, in der Steppe des Gouvernements Ufa den Kumys zu untersuchen. Ich erachte es als angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. Rubel meinen Dank auszudrücken.

Eigene Untersuchungen.

Bei meinem ersten Aufenthalt in der Kumysanstalt im Sommer 1907 wurde in meiner Gegenwart von einem Empiriker und Kenner des Kumysgewerbes, von dem Baschkiren Garifula, ein Versuch, der anfangs der Saison gewohnheitsmäßigen Gewinnung des Kumys aus einem besonderen Säuerungsprodukte, das in dem Gouvernement Ufa „Katyk" genannt wird, ausgeführt. „Katyk" ist eine spezielle Sauermilch, aus Kuhmilch hergestellt, mit der während des Winters frische Milch mehrmals angesäuert wird. Um aus „Katyk" Kumys zu erhalten, wird er mit Stutenmilch gemischt, wobei man täglich frische Milch zugibt und jedesmal nach sorgfältigem Umrühren bei 25° C stehen läßt, bis man eine deutliche Gasentwicklung wahrnimmt, was gewöhnlich nach 4 bis 5 Tagen eintritt. Die so erhaltene „Säuerung" wird mit der nötigen Menge Milch gemischt und nachdem man sie einige Zeit (ca. 3 Stunden) bei

22 bis 25° C hat gären lassen, in Flaschen gefüllt, die in einen kälteren Raum (15 bis 18° C) für ca. 3 Stunden gestellt und nachher in eine Temperatur von 6 bis 7° C gebracht werden.

Nach weiteren 2 bis 4 Stunden ist schon der sogenannte „schwache Kumys", nach 12 bis 18 Stunden der „mittlere" und endlich nach 35 bis 40 Stunden der „starke Kumys"[1]) entstanden.

Im ersten Jahre meines Aufenthaltes im Kumyssanatorium stand mir in der Steppe ein nur sehr primitives Laboratorium zur Verfügung. Es gelang mir aber doch, die Grundfrage ungefähr zu lösen, die dann dem weiteren Verlauf der Untersuchungen, die im nächsten Jahre zum vollen Erfolge führten, den Weg wies.

Aus Mangel an Laboratoriumsutensilien in der Steppe und wegen der Unmöglichkeit, das Nötige auch in den benachbarten größeren Städten des Steppenbezirkes zu bekommen, mußte ich mich in diesem Jahre bei der Kontrolle der Kumysgärung nur mit Titrierungen mit Alkali der gärenden Flüssigkeit und mit der Darstellung der mikroskopischen Präparate begnügen.[2])

Das eine wie das andere fand alle 3 Stunden (mit Ausnahme der Nacht) vom Momente der Inangriffnahme der Arbeit mit dem Katyk bis zur Erhaltung des fertigen Kumys statt.

Nach der Rückkehr nach Petersburg wurden die erhaltenen Resultate ausgerechnet und zusammengefaßt, die mikroskopischen Präparate mit Benzin und Chloroform entfettet, mit Fuchsin gefärbt und unter dem Mikroskop photographiert.

---

[1]) Außer diesen empirischen Benennungen unterscheiden die einheimischen Empiriker noch den Grad der Reife: „Junger schwacher Kumys", „Alter schwacher Kumys", „Junger mittlerer Kumys", „Alter mittlerer Kumys" usw.

Das zeigt deutlich genug, wie schwierig es ist, erfahrungsgemäß die einzelnen Stufen im unaufhörlichen Verlauf des biologischen Prozesses festzustellen, und wie nötig es ist, für die Kumysbereitung feste chemische Normen zu haben, die den Kumys nicht nach den veränderlichen Bedingungen der Temperatur, der Zeit und des Grades der Verdünnung der Säuerung mit Milch klassifizieren sollten, sondern nach der präzisen Bestimmung der Intensität des Gärungsprozesses.

[2]) Bei der Darstellung der mikroskopischen Präparate half mir tätig Frau Dr. A. A. Batschinskaja, der ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die Titrierung wurde parallel mit 3 alkalischen Lösungen durchgeführt: mit Kalilauge, Baryt- und Kalkwasser. Die beiden ersten Lösungen waren ca. $^1/_{10}$-normal, die dritte stellte eine gesättigte Lösung vor. Als Indicator diente Phenolphthalein[1]) ($1\,^0/_0$-ige verd. Alkohollösung). Die Resultate der Titrierung wurden auf Milchsäure umgerechnet.

Katyk, befreit vom Überschuß des Milchserums, hatte das Aussehen von dichtem Sauerschmante und einen angenehmen, stark saueren Geschmack. Er wurde ebenso bei einer Temperatur von 25° C stehen gelassen.

Am 24. VII. 1907, um 2 Uhr nachmittags wurden gegen 200 ccm Katyk mit einer Flasche (ca. 700 ccm) Stutenmilch sorgfältig vermischt und noch 10 Minuten in der Flasche umgeschüttelt. Die Hälfte davon wurde in der großen Flasche gelassen, die andere Hälfte in kleine Fläschchen (50 bis 60 ccm) gefüllt und alle 3 Stunden geprüft. Alles wurde bei einer Temperatur von 23 bis 25° C stehen gelassen, wobei es im Laufe von 24 Stunden noch 3 bis 4mal umgeschüttelt wurde.

Nach Ablauf von 24 Stunden wurde der Inhalt der großen Flasche durch einen Marly koliert und mit einer gleichen Menge Milch vermischt, wobei er wieder 10 bis 15 Minuten sorgfältig umgeschüttelt wurde. Ein Teil davon wurde für die Prüfung in kleine Fläschchen gefüllt, der Rest blieb in der großen Flasche, wobei wieder alles bei derselben Temperatur stehen gelassen wurde.

Den weiteren Verlauf der Arbeit wird man aus folgenden Daten sehen können, in denen man den Prozentgehalt der Milchsäure angeführt findet.

24. VII.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7[2])
	2 Uhr Mitt.	5 Uhr	8 Uhr Ab.	11 Uhr.	8 Uhr Mg.	11 Uhr	2 Uhr Mitt.
KOH . .	0,592	0,728	0,872	1,024	1,264	1,384	1,572
$Ba(OH)_2$.	0,622	0,766	0,921	1,032	1,299	1,421	1,587
$Ca(OH)_2$.	0,616	0,761	0,910	1,050	1,292	1,415	1,547

[1]) Lafar, Handb. d. techn. Mykologie, 2, 2. Aufl., 1905, S. 55. Von den Vorschriften von Soxhlet und Henkel sind aus technischen Gründen folgende Abweichungen gemacht worden: Angewandt 10 ccm Milch, zugesetzt 1 cm des Indicators und mit ca. $^1/_{10}$-norm.-Alkalilösung titriert [$Ca(OH)_2$ — gesättigte Lösung].

[2]) Außer den erwähnten sind noch weitere Titrierungen um 11 Uhr abends am 25. VII (A8) und am nächsten Tage, d. h. am 26. VII (A9), um 8 Uhr morgens ausgeführt worden. Es wurden auch 2 Bestimmungen des Säuregehaltes ausgeführt, indem man die Flüssigkeit vor der Titration aufkochte, die aber zu hohe Zahlen lieferten (wahrscheinlich infolge der verstärkten Funktion der Mikroorganismen bei der Erhöhung der Temperatur):

Für Stutenmilch sind folgende Zahlen gefunden worden: Mit KOH = 0,0678, $Ba(OH)_2$ = 0,0777, $Ca(OH)_2$ = 0,0790.[1])

Für Katyk ist der Säuregehalt von 2,43% Milchsäure berechnet worden.

25. VII.	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
K . . .	0,656	0,760	0,832	0,920	1,144	1,240	1,408
Ba. . .	0,699	0,788	0,855	0,955	1,188	1,288	1,443
Ca . . .	0,680	0,786	0,850	0,952	1,173	1,171	1,428

Von B5 an wurde der Druck des Gases bemerkbar, und beim Öffnen pflegte der Korken hinausgeschleudert zu werden, aber eine Schaumbildung fand nicht statt.

26. VII., 2 Uhr nachmittags. Der Inhalt der Flasche wurde wie früher mit einer gleichen Menge Milch vermischt und nach sorgfältigem Umschütteln (10 bis 15 Minuten) wieder 24 Stunden stehen gelassen, wobei man ihn während des Stehens 2 bis 3mal umrührte.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
K . . .	0,752	0,824	0,928	1,024	1,200	1,368	1,408
Ba. . .	0,777	0,855	0,944	1,043	1,232	1,410	1,410
Ca . . .	0,765	0,842	0,948	1,037	1,216	1,369	1,407

27. VII., 2 Uhr nachmittags. Beim Öffnen der Flasche wurde der Korken heftig herausgeschleudert und die Flüssigkeit floß unter starker Schaumbildung heraus. Der Geschmack kam schon demjenigen des Kumys näher, war aber viel saurer.

Der Inhalt der Flasche wurde wie früher mit der gleichen Menge Milch vermischt, und nach dem Umschütteln wurde ein Teil für 24 Stunden stehen gelassen, der andere Teil kam in kleine Flaschen, zur Untersuchung.

	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
K . . .	0,664	0,744	0,824	0,944	1,144	1,232	1,264
Ba. . .	0,688	0,788	0,855	0,966	1,177	1,288	1,321
Ca . . .	0,680	0,778	0,842	0,956	1,148	1,258	1,279

	A2	A6	A8	A9
	nach dem Kochen			
KOH . . .			1,808	1,856
$Ba(OH)_2$ . .	0,816	1,424	1,954	1,943
$Ca(OH)_2$ . .	0,844	1,465	1,806	1,917

Unter anderen sind die Zahlen 1,4 und 1,8 hervorzuheben, weil Bac. ac. lact. (Pasteur-Hüppe) nicht mehr als 0,8% Milchsäure produziert (Lafar, l. c. 2, 54).

[1]) Die Zahlen wurden bei der Titrierung der Milch unmittelbar beim Melken einer Stute erhalten, wobei man auf einem empfindlichen Lackmuspapier zuerst eine schwach alkalische und etwas später eine deutlich alkalische Reaktion bekam. Die Milch zeigt aber bei der Titrierung mit alkalischer Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein

28. VII., 2 Uhr nachmittags. Beim Öffnen der Flasche (D 7) wurde der Korken heftig hinausgesprengt, und die Flüssigkeit floß über (NB. 25° C).

Die Flüssigkeit wurde mit der gleichen Menge Milch vermischt und bei derselben Temperatur stehen gelassen.

Um 6 Uhr abends wurde sie titriert.

E 1

K = 0,656 Ba = 0,699 Ca = 0,684

Um 8 Uhr abends wurde die gleiche Menge Milch zugegeben und nach dem Umrühren bei 25° C stehen gelassen. Die Titrierung lieferte folgende Resultate:

	28. VII., 8 Uhr abends F 1	29. VII., 10 Uhr morgens F 2
K . . .	0,579	1,031
Ba . .	0,544	1,099
Ca . .	0,537	1,065

29. VII., 10 Uhr morgens. Die Maische (resp. die schon reif gewordene Säuerung) wurde mit der $1^1/_2$fachen Menge Milch verdünnt und nach sorgfältigem Umrühren bei 25° C für 2 bis 4 Stunden (je nach der Energie der Schaumbildung, resp. der Intensität der alkoholischen Gärung) stehen gelassen.

Um 2 Uhr mittags war die Maische bereits ganz reif und konnte schon als „Junger Kumys" gebraucht werden; aber gewöhnlich wird sie in Flaschen getan und allmählich auf eine Temperatur bis zu 6 bis 7° C gebracht; bei dieser Temperatur bleibt sie 2 bis 4 Stunden stehen. Aus derselben Maische wird, nachdem sie längere Zeit unter 6 bis 7° C gehalten wurde, der „mittlere" oder „starke Kumys" erhalten. Auf dieselbe Weise wurden aus der Maische (G) verschiedene Sorten de Kumys in Flaschen erhalten, nachdem man ihn bei einer Temperatur von 14° C 3 Stunden gehalten hatte.

Nach 3stündigem Stehen bei 6 bis 7° C entstand der „schwache Kumys", nach 19 Stunden der „mittlere Kumys" und nach 41 Stunden der „starke Kumys".

Die Titrierung ergab folgende Resultate:

	29. VII., 2 Uhr mittags: G	29. VII., 8 Uhr abends: schwacher	30. VII., 12 Uhr mittags: mittlerer	31. VII., 10 Uhr morgens: starker
K . . .	0,624	0,696	0,778	0,841
Ba. . .	0,677	0,755	0,844	0,955
Ca . . .	0,666	0,757	0,820	0,928

Dem Geschmacke nach entsprachen alle diese drei Kumyssorten ihren Abstufungen, aber der Geschmack hatte, was höchst

---

einen gewissen Säuregrad. Zur Untersuchung wurde die Milch einer 6- bis 7jährigen, 10jährigen und 12jährigen Stute benutzt, wobei man als Resultat die erwähnten ganz gleichen Zahlen bekam.

Spez. Gewicht der Milch (der gesammelten) $d\,\frac{15}{4} = 1{,}033$.

charakteristisch ist, eine sehr angenehme Nuance, durch die sich der Kumys anfangs der Saison, im Mai, auszeichnet, weshalb er auch als bestschmeckender „Maikumys" bekannt ist. Diesen Geschmack schreibt man gewöhnlich der Wirkung zu, die das Maifutter auf die Pferde ausübt, d. h. der Zeit, in der die Wiesen viel Pfriemengras (Stipa pennata et St. Capillata) und viele andere junge Steppengräser aufweisen, die später durch die Hitze verkümmern.

Auf diese Weise hat sich nebenbei gezeigt, daß der Charakter des Futters auf den Geschmack des Kumys keinen besonderen Einfluß hat und sein Bouqet, das von der Dauer der Zubereitung des Kumys, d. h. dem Alter der Kultur der Mikroorganismen, abhängt, was höchstwahrscheinlich auf die Harmonie der Ester, die bei der Gärung nebenbei aus Alkohol und organischen Säuren entstehen, wirkt.

Aus der oben erwähnten Maische (G) kann man durch Zusatz des doppelten Volumens Milch nach 6 bis 8 Stunden neuen „jungen Kumys" erhalten. Ein Teil davon lieferte, nachdem er in Flaschen gefüllt und bei einer niedrigeren Temperatur, wie es oben beschrieben, aufbewahrt wurde, neue Flaschen Kumys. Der Rest wurde wieder mit Milch verdünnt, sorgfältig umgeschüttelt und wieder nach der Gärung bei 25° C teilweise in Flaschen gefüllt, teilweise mit Milch verdünnt. Auf dieselbe Weise wurde auch weiter im Juli und August einige Tage nacheinander ein feinschmeckender „Maikumys" erhalten. Die weitere Bereitung wurde eingestellt. Der erhaltene „mittlere Kumys" wurde am 31. VII., 4. VIII. und am 9. VIII. titriert, wobei man folgende Zahlen bekam:

	31. VII.	4. VIII.	9. VIII.
K	0,823	0,994	1,080
Ba . . .	0,888	1,066	1,121
Ca . . .	0,857	1,003	1,036

Wenn wir uns die angeführten Zahlen näher ansehen, besonders diejenigen, die am Anfang der Untersuchung ermittelt wurden, können wir genau feststellen, daß die Bestimmung der Milchsäure allein keinesfalls zum Nachweis der Regelmäßigkeit der Kumysgärung dienen kann. Am Anfang ist ihre Menge eine sehr große (in A wurde nach 33 Stunden bei der Titrierung mit KOH gefunden = 1,808, nach 44 Stunden schon

1,856% der Säure), nachher, bei der Erhöhung der Alkoholgärung, wird sie kleiner und soll für den Kumys in der Menge von 0,8 bis 0,9% als normal gelten. Diese Höhe aber hängt nicht davon ab, daß der Mikroorganismus der Milchsäuregärung nicht imstande wäre, mehr als 0,8 bis 0,9% Säure zu entwickeln (wie es z. B. bei dem Bacillus acid. lactic. Pasteur-Hüppe der Fall ist), sondern von der am Anfang konkurrierenden Wirkung der Hefezellen und später von der Wirkung der niedrigen Temperatur. Ferner zeigen diese Zahlen, daß die Titrierung mit verschiedenen alkalischen Lösungen ungleiche Resultate[1]) geben, und daß Bariumhydrat die höchsten, Kaliumhydrat die niedrigsten Daten liefert.[2])

Andere wichtige Anzeigen gab die bakterioskopische Untersuchung. Im weiteren (Tafel I, S. 38) sind die Mikrophotogramme der wichtigsten Momente des obenerwähnten Prozesses angeführt.

Wenn wir die Mikrophotogramme studieren, sehen wir daß die Flora eines Kumys, der sorgfältig zubereitet wurde, sehr rein ist und aus zwei Arten ganz verschiedener Gärungspilze besteht: lange Stäbchen, die sich nicht selten in Kettchen dem Leptotryx ähnlich zusammenrollen, und Hefezellen, die bei der Kumysbereitung allmählich anwachsen und die zur Klasse der Saccharomyces oder noch wahrscheinlicher der Torula gehören. Andere Mikroorganismen, sogar die biskuitähnlichen Bac. acid. lact. P. H., sind nicht zu finden.

Die Bestimmung der Art des Milchsäurestäbchens und des Hefepilzes ist die Aufgabe einer speziellen bakteriologischen Untersuchung und gehört nicht hierher.[3])

---

[1]) Siehe auch Lafar, Handb. d. techn. Mykologie, S. 55. Wenn wir den Säuregehalt der Milch kennen, kann man ihn von den oben angeführten Zahlen abziehen, um Daten zu bekommen, die der Wirklichkeit näher kommen. Da aber die Zahlen für Milch (s. S. 11) die Grenzen der zweiten Dezimalstelle nicht überschreiten, so kann man sie bei technischen oder Serienbestimmungen ganz ignorieren.

[2]) Diesen Punkt diskutiere ich hier nicht, es ist aber möglich, daß ich bei weiteren Untersuchungen Gelegenheit haben werde, näher darauf einzugehen.

[3]) Diese Frage scheint in der Arbeit v. B. Rubinsky unter dem Titel „Studien über den Kumys" (Centralbl. f. Bakt. II. 28, Nr. 7/8), die im Oktober d. J. erschienen ist, gelöst zu sein.

Für die Zwecke dieser Arbeit ist die Feststellung wichtig, daß die bakterische Bevölkerung eines guten Kumys augenscheinlich nur aus zwei Erregern der fermentativen Prozesse besteht, und daß folglich Kumys nichts anderes als Stutenmilch ist, die zwei Prozessen, die im bestimmten Gleichgewichte zueinander stehen, unterworfen worden ist, nämlich der Milchsäure- und Alkoholgärung.

Mit diesen Beobachtungen und Tatsachen habe ich im nächsten Jahre, im Juli und August 1908, in demselben Kumyssanatorium in der Steppe des Gouvernements Ufa weitere Untersuchungen in Angriff genommen.

Meine erste Aufgabe war, die Frage zu klären, woher die Peptone im Kumys erscheinen, während doch in der Kumysflora der spezifische biologische Erreger der Peptonisierung sichtlich fehlt.

Für einen Chemiker könnte die Antwort leicht gegeben sein, daß die Peptonisierung der Eiweißstoffe in diesem Falle auf chemischem Wege durch die anwachsenden Mengen der Milch- und Kohlensäure und bei der lang dauernden Berührung derselben mit den Eiweißstoffen in der Flüssigkeit bewirkt wird.

Bei der experimentellen Lösung dieser Frage wurde folgendermaßen verfahren. Es wurde ein Siphon „Prana“ genommen, der zur Sättigung verschiedener Getränke mit Kohlensäuregas, das sich in speziellen metallischen Patronen befand, diente. In diesen sterilisierten Siphon wurden unmittelbar aus den Zitzen einer Stute 600 ccm Milch hineingemelkt. Zur Milch wurden Alkohol und Milchsäure in dem Verhältnis, das für mittleren Kumys erforderlich ist, zugegeben (4,5 g $C_3H_6O_3$, 8,0 g C_2H_5OH), der Siphon wurde hermetisch verschlossen und in ihn Kohlensäuregas aus einer Patrone hineingepreßt (etwa 2,0 g). Dieser Siphon wurde ferner ebenso wie der Kumys gehalten, d. h. er wurde anfangs 2 bis 3 Stunden bei 15° C, nachher 16 Stunden bei 6 bis 8° C stehen gelassen. Der Inhalt des Siphons war von etwas scharfem Geschmack und erwies sich bei der bakterioskopischen Untersuchung frei von Mikroorganismen. Er wurde in einen Dialysator von der Form eines Säckchens, das aus einem sorgfältig gewaschenen Schafsblinddarm gemacht war, gebracht. Nach 24 Stunden wurde in der äußeren

Flüssigkeit nach Neutralisation mit Ätzkali und nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Fehlingscher Lösung eine sehr deutliche Biuretreaktion erhalten.[1])

Auf diese Weise sehen wir, daß es zur Bildung der Peptone und der Hydrolyse der Eiweißkörper der Milch unter den Bedingungen der Kumysgärung keiner peptonisierenden Mikroorganismen bedarf.[2])

Nach dem obenerwähnten wurde es mir klar, daß man nur die Intensität der Alkoholgärung zu verfolgen hat, und daß es beim Vergleich derselben mit der Milchsäuregärung möglich ist, die chemischen Normen für die Kumysgärung, die untereinander im bestimmten Gleichgewicht stehende und parallel verlaufende Prozesse umfaßt, festzustellen.

---

[1]) Bei einer Untersuchung des mittleren Kumys unter denselben Bedingungen lieferte die äußere Flüssigkeit erst nach 24 Stunden eine schwache Biuretreaktion.

[2]) Derselbe Gedanke wurde 1890 von N. Golubow in seiner Dissertation „Klinische und bakteriologische Untersuchungen des Kumys" in ganz deutlicher Form ausgesprochen. Er stellt in dieser Arbeit auch fest, daß die mykologische Bevölkerung des Kumys nur aus zwei Mikroorganismen besteht, Bac. ac. lact. P. H. und Saccharomyces, wobei er den Typus der Hefezellen nicht festzustellen versuchte und das lange Stäbchen des Kumys als vegetative Form des Bac. ac. lact. P. H. annahm (S. 135). Das Erscheinen des Peptons bezeichnet Golubow (S. 138) „als eine neue biologische Tatsache der gemeinsamen Einwirkung zweier Kulturen von Mikroorganismen" auf Milch.

Wie aus meinen im Texte erwähnten Versuchen zu ersehen ist, ist die Bildung der Peptone nicht als eine biologische Tatsache, sondern als gewöhnliche Hydrolyse der Eiweißkörper unter Einwirkung der sich bildenden Säuren zu betrachten. Diese Tatsache ist neu und wird von mir weiteren Untersuchungen unterworfen werden. Die augenscheinliche Übereinstimmung der Beobachtungen von Golubow mit den Resultaten meines Versuches verdient betont zu werden, um so mehr, als die Dissertation von Golubow in meine Hände erst unlängst, und zwar nach meiner Aufklärung des Prozesses der Peptonisierung, gelangte.

Was aber den Bac. ac. lac. Pasteur-Hüppe anbetrifft, so erachte ich es für nötig, ohne auf die Erörterung der bakteriologischen Bestimmung der Art des Stäbchens näher einzugehen, darauf aufmerksam zu machen, daß das Milchsäurestäbchen des Kumys imstande ist, bis zu 2% Milchsäure zu entwickeln, während in der Literatur für Bac. ac. lac. Pasteur-Hüppe behauptet wird, daß die höchste Norm 0,8% sei. Dieser chemische Widerspruch erfordert eine bakteriologische Kontrolle.

Um die Alkoholgärung zu verfolgen, mußte folgender für die Verhältnisse eines Steppenlaboratoriums passender Umweg gewählt werden, der für technische Zwecke ganz befriedigende Resultate lieferte. Wenn die Menge des Zuckers, die sich vor der Gärung in der Flüssigkeit befand, bekannt war, und wenn wir jetzt durch Titrierung z. B. mit Ätzkali die Menge der gebildeten Milchsäure resp. die Menge des für die Bildung der Milchsäure nach dem Schema:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = 4\,C_3H_6O_3$$

aufgewandten Milchzuckers bestimmen, und die Menge des in der Flüssigkeit übrig gebliebenen unveränderten Zuckers kennen, können wir mittels Subtrahieren die Menge des Zuckers, der zur Alkoholgärung verbraucht wurde, und daraus sogar auch die Menge des gebildeten Alkohols nach dem Schema[1])

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = 4\,C_2H_6O + 4\,CO_2$$

berechnen.

Die Menge des Zuckers, die zur Milchsäure, und diejenige, die zu Alkohol und Kohlensäure vergoren wurde, können als Anzeiger der Intensität der beiden Prozesse dienen.

Die Bestimmung des Zuckers wurde durch Titrierung einer von allen Eiweißstoffen befreiten Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung ausgeführt. Das ganze Verfahren wurde nach der trefflichen Methode, die für die Analyse von Milch und Kumys von Allik[2]) vorgeschlagen wurde, ausgeführt, nämlich durch Absetzenlassen der Eiweißstoffe mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure.[3])

[1]) In der Wirklichkeit verläuft die Alkoholgärung selbstverständlich nicht nach dem oben erwähnten Schema mit der Ausbeute von 100% (Pasteur gibt die Zahl von 95% an); aber für eine annähernde Berechnung, und erst recht für eine vergleichende, kann man es gebrauchen. Man darf dabei nur nicht vergessen, daß die berechnete Menge des Alkohols höher als die wirkliche sein wird.

[2]) Allik, Chemische Analyse des Kumys, 1895, S. 15.

[3]) Bei der Bestimmung nach der erweiterten Methode von Allik ist es am bequemsten, folgendermaßen zu verfahren: Zu 50 ccm Milch oder Kumys, die sich in einem kalibrierten Kolben von 250 ccm Inhalt befinden, werden 150 ccm Wasser, nachher 10 ccm Phosphorwolframsäure (1 Teil Phosphorwolframsäure, 1 Teil starker Salzsäure und 8 Teile Wasser) zugesetzt und schließlich bis zu 250 ccm mit Wasser vorsichtig aufgefüllt. Die Fällung setzt sich schnell ab, und man erhält eine ganz klare, reine Flüssigkeit, die zum Titrieren in eine Bürette gebracht und mit der die Fehlingsche Lösung in einem Bechergläschen reduziert wird, am besten nach

Bei der Titrierung wurde angenommen, daß jedem Kubikzentimeter der Fehlingschen Lösung 0,00675% Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ entspricht.[1])

Ich bringe zunächst die mit normalem Kumys von täglicher Zubereitung ausgeführten Bestimmungen, wobei ich nebenstehende, von mir zusammengestellte Tabelle anführe.

In dieser Tabelle sind die experimentell erhaltenen Tatsachen und die Angaben der Bestandteile in gewöhnlichen Ziffern, die Daten der theoretischen Berechnung für die Intensitäten der Gärungsprozesse kursiv und fett gedruckt.

Die erhaltenen Tatsachen, durch Kurven dargestellt, bilden folgendes Kurvendiagramm (Fig. 1, S. 20), in dem durch ununterbrochene Linien die Bestandteile, durch punktierte die Intensitäten der Gärungsprozesse ausgedrückt sind.

Dieses Kurvendiagramm kann als Typus des Reifwerdens des Flaschenkumys (resp. nach dem letzten Zusatze von Milch zur Maische) dienen.

Die Knickpunkte und die Enden der Kurven kann man als die chemischen Normen der Kumysgärung annehmen, um so mehr als der Kumys dieses Experiments auch dem Geschmacke nach sehr geglückt war.

Zur Bestimmung der Intensität des Anwachsens der Alkoholgärung beim ganzen Prozeß wurde, wie im vorhergehenden Jahre, ein Versuch der Zubereitung des Kumys aus „Katyk" gemacht, d. h. bei fast noch gänzlichem Fehlen der Alkoholgärung.

Die experimentell erhaltenen Tatsachen sind in der Tabelle (S. 20 bis 22) niedergelegt, wobei Kursivdruck, wie auf S. 19, die Daten der theoretischen Berechnung für die Intensitäten der Gärungsprozesse angibt.

---

den Angaben von Ernst Schmidt (Pharmazeutische Chemie 2, 924, 1901). Ich will nur bemerken, daß, da man den Inhalt des Bechergläschens lange kochen muß, es für die Prüfung mit gelbem Blutlaugensalz nötig ist, diese Flüssigkeit vor dem Filtrieren bis zum früheren Volumen mit Wasser zu verdünnen und abzukühlen, da man sonst das Durchgehen der in der Flüssigkeit suspendierten Teilchen von Kupferoxydul nicht durch das Filter vermeiden kann, was nachher eine Reaktion mit dem gelben Blutlaugensalz vortäuschen kann.

Bei der Titrierung entsprechen 5,0 ccm der oben erhaltenen Zuckerlösung einem Kubikzentimeter Milch oder Kumys.

[1]) Ernst Schmidt, l. c. ibid.

12. VIII. 08.

Zu 1 Eimer „Säuerung", die vom Abend zurückgeblieben war, wurden am Morgen 2 Eimer Milch zugesetzt.

12. VIII. 1 Uhr mittags.

	Säuerung (3 Eimer)	Milch ($2^1/_2$ Eimer)
Milchsäure	0,952	0,0577
Zucker	2,26	6,25
Alkohol (ca.)	$1{,}56 = \left[6{,}25 - (0{,}952 + 2{,}26)\right]\frac{184}{360}$ [1])	0

12. VIII. $2^1/_2$ Uhr mittags.

	Für die erhaltene Maische berechnet	Junger Kumys	
		Intensität d. Milchsäuregärung	
Milchsäure	0,500 [2])	$0{,}632 - 0{,}500 = \mathbf{0{,}132}$	
		Intensität der Alkoholgärung	
Zucker	4,26	$4{,}26 - 3{,}34 = 0{,}92;\ 0{,}92 - 0{,}132 = \mathbf{0{,}788};\ 0{,}788\frac{184}{360} = 0{,}403$	
Alkohol	0,853		0,853
			1,256

13. VIII. 12 Uhr mittags.

	Mittlerer Kumys	
Milchsäure	$0{,}877 - 0{,}500 = \mathbf{0{,}377}$	
Zucker	$4{,}26 - 2{,}25 = 2{,}01;\ 2{,}01 - 0{,}377 = \mathbf{1{,}633};\ 1{,}633\frac{184}{360} = 0{,}833$	
Alkohol		0,853
		1,686

14. VIII. 11 Uhr morgens.

	Starker Kumys	
Milchsäure	$0{,}976 - 0{,}500 = \mathbf{0{,}476}$	
Zucker	$4{,}26 - 2{,}12 = 2{,}14;\ 2{,}14 - 0{,}476 = \mathbf{1{,}664};\ 1{,}664\frac{184}{360} = 0{,}850$	
Alkohol		0,853
		1,703

[1]) 6,25 ist der wahrscheinliche Zuckergehalt der Milch, aus der die Säuerung hergestellt wurde.

$\frac{184}{360}$ entspricht $(C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = 4C_2H_6O + 4CO_2)$
360 184

[2]) Die mittlere Zahl ist eigentlich 0,545, aber, wie aus den oben angeführten Zahlen und hauptsächlich aus den folgenden Tatsachen zu ersehen ist, erhält man fast immer beim Vermischen der Säuerung mit Milch die Säure bei dem sofortigen Bestimmen auf 5—15% niedriger als die mittlere arithmetische Zahl.

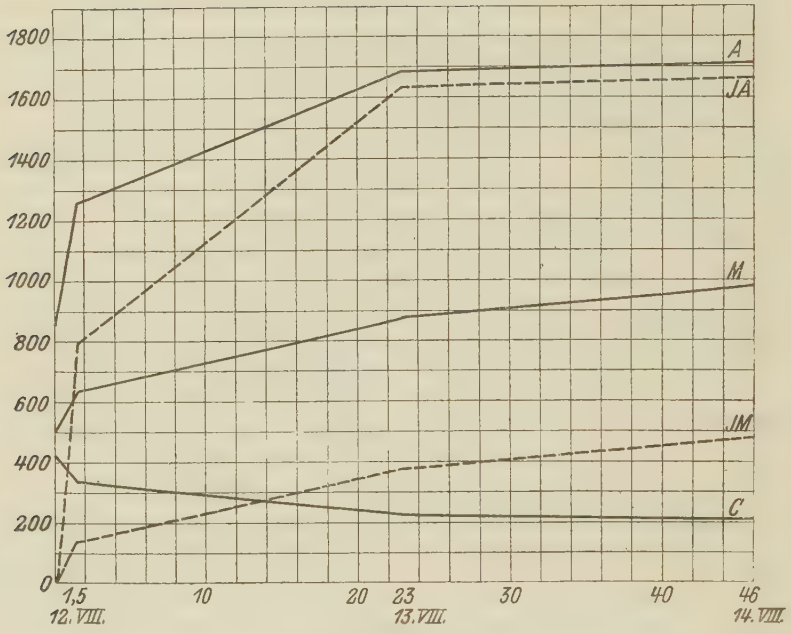


Fig. 1.

Das Diagramm des normalen Kumys (von 1 Uhr mittags 12. VIII bis 11 Uhr morgens 14. VIII. 1908).

Die Ordinate zeigt die Mengen des Alkohols und der Milchsäure in Milligrammen und des Zuckers in Zentigrammen, die Abszisse — die Dauer der Gärung in Stunden.

A Die Menge des Alkohols, *M* — der Milchsäure, *C* — des Zuckers, *JA* die Intensität der Alkoholgärung in Milligrammen des vergorenen Zuckers ausgedrückt, *JM* die Insensität der Milchsäuregärung in Milligrammen des Zuckers.

Der Anfang der Kurven zeigt die Bestandteile der Maische, die Knicke und Enden der Kurven entsprechen stufenweise dem schwachen, mittleren und starken Kumys.

4. VIII. 2 Uhr mittags.

Milch		Katyk	
Milchsäure	0,0574	ca. 2,126	Diese Zahlen sind berechnet.
Zucker	5,72	ca. 2,12	
Alkohol			

4. VIII. 2 Uhr mittags. Katyk gemischt mit Milch im Verhältnis 1:3

5. VIII. 2 Uhr mittags.

Milch		Intensität d. Milchsäuregärung	
Milchsäure	0,567	$1{,}142 - 0{,}567 = \mathbf{0{,}575}$	
Zucker	4,82	$4{,}82 - 4{,}07 = 0{,}75;\ 0{,}75 - 0{,}575 = \mathbf{0{,}175}$	Intensität der Alkoholgärung $0{,}175\,\frac{184}{360} = 0{,}089$
Alkohol			0,089

5. VIII. 2 Uhr mittags.
Säuerung gemischt mit Milch (1:1)

			Intensität d. Milchsäure-gärung	Intensität der Alkohol-gärung	
Milchsäure	0,518	0,930 — *0,518* = ***0,412***			
Zucker	5,28	*5,28* — 4,63 = *0,65; 0,65* — *0,412* =		***0,238;***	*0,121*
Alkohol	0,045				*0,045*
					0,166

6. VIII. 2 Uhr mittags.
Gemischt mit Milch (1:1)

Milchsäure	0,410	0,796 — *0,410* = ***0,386***			
Zucker	5,37	*5,37* — 4,76 = *0,61; 0,61* — *0,386* =		***0,224;***	*0,115*
Alkohol	0,083				*0,083*
					0,198

7. VIII. 2 Uhr mittags.
Gemischt mit Milch (1:1)

Milchsäure	0,387	0,690 — *0,387* = ***0,303***			
Zucker	5,20	*5,20* — 4,57 = *0,63; 0,63* — *0,303* =		***0,327;***	*0,167*
Alkohol	0,099				*0,099*
					0,266

8. VIII. 2 Uhr mittags.
Gemischt mit Milch (1:1)

Milchsäure	0,304	0,657 — *0,304* = ***0,353***			
Zucker	5,37	*5,37* — 4,00 = *1,37; 1,37* — *0,353* =		***1,017;***	*0,520*
Alkohol	0,133				*0,133*
					0,653

8. VIII. 8 Uhr abends.
Gemischt mit d. halben Menge Milch[1]) (2:1)

Milchsäure	0,460	0,800 — *0,460* = ***0,340***			
Zucker	4,50	*4,50* — 2,80 = *1,70; 1,70* — *0,340* =		***1,360;***	*0,695*
Alkohol	0,435				*0,435*
					1,130

9. VIII. 11 Uhr morgens.
Gemischt 3 Teile „Säuerung“ und 2 Teile Milch (3:2)

Milchsäure	0,505	0,887 — *0,505* = ***0,382***			
Zucker	3,88	*3,88* — 2,22 = *1,66; 1,66* — *0,382* =		***1,278;***	*0,650*
Alkohol	0,678				*0,678*
					1,328

9. VIII. 2 Uhr mittags.
Schwacher Kumys

NB. Die erhaltene Mischung stellt schon Maische vor, aus der nach 3 Stunden der „schwache“ Kumys, nach 21 Stunden der „mittlere“ und nach 34 Stunden der „starke“ Kumys erhalten wird.

[1]) Die Menge Milch, die zur „Säuerung“ zugesetzt wurde, pflegte der Empiriker-Baschkire, der den Kumys bereitete, nach dem Grad des Aufbrausens, dem Geschmack, Geruch und nach anderen empirischen Zeichen zu bestimmen.

Mittlerer Kumys

	Intensität d. Milchsäure-gärung	Intensität der Alkohol-gärung	
Milchsäure	1,100 — *0,505* = ***0,595***		
Zucker	*3,88* — 1,85 = *2,03; 2,03* — *0,595* = ***1,435;***		*0,750*
Alkohol			*0,678*
			1,428

10. VIII. 9 Uhr abends.

Starker Kumys

Milchsäure	1,141 — *0,505* = ***0,636***	
Zucker	*3,88* — 1,68 = *2,20; 2,20* — *0,636* = ***1,564;***	*0,800*
Alkohol		*0,678*
		1,478

Die Kumyse gelangen ziemlich gut, wenn auch etwas saurer als gewöhnlich. Letzteren Umstand kann man bei weiteren Bereitungen des Kumys durch Abänderung der Milchmengen, die zugesetzt werden, und der Temperaturbedingungen verbessern.

Die Tatsachen, die in der vorstehenden Tabelle angegeben sind, sind in zwei Kurvendiagrammen (Fig. 2 und 3) dargestellt.

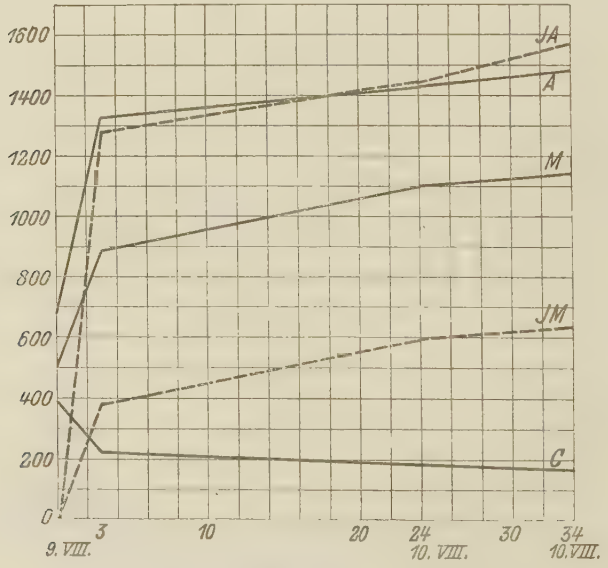


Fig. 2.

Das Diagramm des Kumys aus Katyk (von 11 Uhr morgens 9. VIII. bis 9 Uhr abends 10. VIII. 1908.)

Dieses Diagramm ist ebenso wie das der Figur 1 zusammengestellt. Die Bedeutung der Zahlen und Buchstaben ist dieselbe.

Das eine stellt (analog dem Kurvendiagramm auf S. 20) Kurven von dem Momente der Erhaltung der Maische, resp. vom 9. VIII. bis zu ihrer Verwandlung in schwachen, mittleren und starken Kumys vor, das zweite stellt den ganzen Prozeß dar, außer dem Befund für den schwachen und starken Kumys (es ist der mittlere angeführt), was seine Vergleichung mit dem Diagramm das später folgt, erleichtern soll.

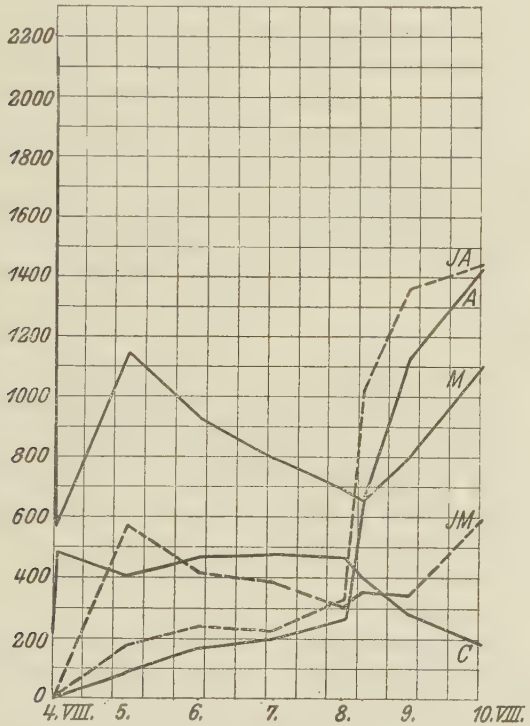


Fig. 3.

Das Diagramm des Kumys aus Katyk (von 2 Uhr mittags 4. VIII. bis 8 Uhr morgens 10. VIII. 1908.

Die Ordinate zeigt die Mengen des Alkohols und der Milchsäure in Milligrammen und die des Zuckers — in Zentigrammen; die Abszisse zeigt die Zeit (die eine Seite des Quadrats entspricht einer Periode von 10 Stunden) der Bestimmungen; *A*, *M*, *C*, *JA* und *JM* haben dieselbe Bedeutung, wie in der Figur 1.

Das erste Diagramm fällt fast mit demjenigen des normalen Kumys (S. 20) zusammen. Man sieht nun, daß die beiden Gärungsprozesse etwas intensiver verliefen. Wir werden uns

mit dem oben Angeführten begnügen und uns bei diesem Diagramm nicht mehr aufhalten.

Das zweite Diagramm zeigt, wie es zu erwarten war, daß bei der Bereitung des Kumys die anfangs sehr schwache Alkoholgärung allmählich wächst, bis endlich die Hefe, die sich vermehrt und sich anscheinend an die Gärung des (vielleicht auch schon invertierten), Milchzuckers, anpaßt (Inkubationsperiode), plötzlich sehr intensiv zu arbeiten beginnt. Das ist der Augenblick, wo man schon den Kumys zum Trinken bereiten kann, und wo man die bereits voll entwickelten Gärungsprozesse vorsichtig durch Änderungen der Temperatur regulieren muß. Außerdem zeigt das Diagramm, daß die Milchsäuregärung allmählich unter der Wirkung der anscheinend sich vollziehenden Anpassung der Milchsäurestäbchen des Katyks an die Stutenmilch und der Konkurrenz mit den Hefepilzen schwächer wird, bis sie sich angepaßt hat und normal zu arbeiten beginnt.

Nachdem festgestellt worden war, daß die „Kumysgärung" der summarische Prozeß der zu einem bestimmten Gleichgewichte gebrachten Milchsäure- und Alkoholgärung ist, war es noch nötig, diese Tatsachen durch künstliche Darstellung des Kumys zu bestätigen. Zu diesem Zwecke mußte man die Stutenmilch mit den reinen Kulturen eines energisch wirkenden Milchsäurestäbchens und mit guter Hefe, die sich an die Stutenmilch anpassen konnte, impfen.

Diese Aufgabe habe ich in Petersburg im Januar 1909 mit vollem Erfolge gelöst.

Nach einer ganzen Reihe von Vorproben wählte ich die am meisten verbreiteten und überall leicht erhältlichen Fermente, die dem von mir gesetzten Ziele vollständig entsprachen.

Als Erreger der Alkoholgärung kann man die gewöhnliche flüssige Bierhefe gebrauchen, die bei Anwesenheit des Milchsäurestäbchens schon am 5. bis 6. Tage sich an die neuen Bedingungen anpaßt und die Alkoholgärung entwickelt.[1])

Für die Milchsäuregärung eignet sich am besten das ener-

[1]) Dieselbe Hefe entwickelte ohne Milchsäurestäbchen in der Milch keine Alkoholgärung, auch nicht nach Verlauf von 2 Wochen. Sie wirkte sogar auch dann nicht, wenn man zur Milch bis 0,5% Milchsäure zugesetzt hatte.

Die Preßhefe lieferte bei Anwesenheit des Milchsäurestäbchens veränderliche Resultate, aber immer schwächere, als flüssige Hefe.

gisch wirkende bulgarische Stäbchen von Grigoroff, das jetzt so eng mit dem Namen von I. I. Metschnikoff verknüpft ist, und das durch die Laktobazillin-Gesellschaft „Ferment", die fast überall Filialen besitzt, leicht auf spezielle Bestellung in reiner Kultur zu erhalten ist.

Der künstliche Kumys wurde auf folgende Weise erhalten und kontrolliert.

Künstlicher Kumys.

Stutenmilch wurde uns täglich in Petersburg von einem Tataren geliefert, der die Bereitung und den Verkauf des Kumyses betreibt.

Eine reine Kultur der flüssigen Bierhefe verdanke ich der Freundlichkeit des Kontors der Bierbrauerei „Bavaria" in St. Petersburg, und das Kontor der Gesellschaft „Ferment" stellte freundlichst eine reine Kultur des bulgarischen Stäbchens in Milch zu meiner Verfügung.

Ich erachte es als meine Pflicht, den genannten Gesellschaften meinen Dank dafür auszusprechen.

Zur Bereitung des Kumys wurde am 5. I. 09 50 g reiner Kultur des bulgarischen Stäbchens, 50 g Hefe und 650 ccm Stutenmilch zusammengebracht, das Ganze gut und vorsichtig in einem Mörser verrieben und nachher in einem Glase durch eine Rührvorrichtung, die durch eine Turbine in Bewegung gesetzt wurde, $^1/_2$ Stunde lang umgerührt. Nach dem Umrühren wurde die Flüssigkeit in eine Flasche gebracht, verkorkt und bei einer Temperatur von 24 bis 26° C stehen gelassen.

Nach 24 Stunden wurde ein mikroskopisches Präparat gemacht, der Säuregehalt [mit Baryt[1])] und der Zuckergehalt bestimmt. Die Mischung wurde mit einer neuen Menge Milch vermischt, wie oben erwähnt bearbeitet und wieder für 24 Stunden stehen gelassen, und so weiter bis zum 16. I. 09. An diesem Tage war schon ein guter mittlerer Kumys fertig.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle, die wie die vorhergehende zusammengestellt ist, angegeben und graphisch ausgedrückt wie auf S. 21 und 23.

[1]) Wenn Baryt auch höhere Zahlen für die Säure gibt, so spielt das dort keine Rolle, wo nicht eine absolute Menge, sondern eine relative serienweise bestimmt werden soll. Dafür ist es bequemer, mit Baryt zu arbeiten, seinen Titer zu bestimmen und denselben zu kontrollieren.

5. I.

Milch

Milchsäure	0,057
Zucker	6,25
Alkohol	0

5. I.

Erste Mischung

	0,131
	5,63
	0

5. I.

Ausgangsgemisch

Milchsäure	0,131
Zucker	5,63
Alkohol	0

6. I.

Intensität der Milchsgärung — Intensität der Alkoholgärung

$0{,}422 - \mathit{0{,}131} = \mathbf{\mathit{0{,}291}}$

$\mathit{5{,}63} - 5{,}54 = \mathit{0{,}09}$; $\mathit{0{,}09} - \mathit{0{,}291} = -\mathit{0{,}201}$ (NB)

0

6. I.

Gemischt 1 Teil mit 2 Teilen Milch

Milchsäure	0,178
Zucker	6,03
Alkohol	

7. I.

$0{,}863 - \mathit{0{,}178} = \mathbf{\mathit{0{,}685}}$

$\mathit{6{,}03} - 5{,}35 = \mathit{0{,}68}$; $\mathit{0{,}68} - \mathit{0{,}685} = -\mathit{0{,}005}$ (NB)

0

7. I.

Gemischt 1 : 2

Milchsäure	0,300
Zucker	5,92
Alkohol	

8. I.

$0{,}972 - \mathit{0{,}300} = \mathbf{\mathit{0{,}672}}$

$\mathit{5{,}92} - 5{,}27 = \mathit{0{,}65}$; $\mathit{0{,}65} - \mathit{0{,}672} = -\mathit{0{,}022}$ (NB)

0

8. I.

Es wurde keine Milch vom Tataren, der mich mit ihr versorgte, gelief., u. das Gemisch wurde auf T. 5° C gebracht.

9. I.

$1{,}000 - \mathit{0{,}300} = \mathbf{\mathit{0{,}700}}$

$\mathit{5{,}92} - 5{,}27 = \mathit{0{,}65}$; $\mathit{0{,}65} - \mathit{0{,}700} = -\mathit{0{,}050}$ (NB)

0

9. I.

Gemischt 150 ccm mit 260 Milch[1])

Milchsäure	0,337
Zucker	5,72
Alkohol	

10. I.

$0{,}938 - \mathit{0{,}337} = \mathbf{\mathit{0{,}601}}$

$\mathit{5{,}72} - 5{,}19 = \mathit{0{,}53}$; $\mathit{0{,}53} - \mathit{0{,}601} = -\mathit{0{,}071}$ (NB)

0

10. I

Gemischt 1 : 2

Milchsäure	0,328
Zucker	5,92
Alkohol	

11. I.

$0{,}994 - \mathit{0{,}328} = \mathbf{\mathit{0{,}666}}$

$\mathit{5{,}92} - 5{,}12 = \mathit{0{,}80}$; $\mathit{0{,}80} - \mathit{0{,}666} = \mathbf{\mathit{0{,}134}}$; $\mathit{0{,}134}\,\frac{184}{360} = \mathit{0{,}068}$

0,068

---

[1]) Infolge eines zufälligen Verlustes fehlte etwas Milch.

11. I. Vermischt 1:2 Milch		12. I. Intensität der Milchsgärung	Intensität der Alkoholgärung	
Milchsäure	0,328	0,910 — *0,328* = ***0,582***		
Zucker	6,03	*6,03* — 5,12 = *0,91*;	*0,91* — *0,582* = ***0,328***;	*0,167*
				0,023
Alkohol	0,023			0,190

12. I. Vermischt 1:2 Milch		13. I.		
Milchsäure	0,291	1,010 — *0,291* = ***0,719***		
Zucker	6,03	*6,03* — 4,22 = *1,81*;	*1,81* — *0,719* = ***1,091***;	*0,557*
				0,063
Alkohol	0,63			0,620

13. I. Vermischt 1:2 Milch		14. I.		
Milchsäure	0,300	1,005 — *0,300* = ***0,705***		
Zucker	5,63	*5,63* — 3,62 = *2,01*;	*2,01* — *0,705* = ***1,305***;	*0,665*
				0,207
Alkohol	0,207			0,872

14. I. Vermischt 150 g „Säuerung“ mit 200 T. Milch		15. I.		
Milchsäure	0,422	1,015 = *0,422* = ***0,593***		
Zucker	5,04	*5,04* — 3,12 = *1,92*;	*1,92* — *0,593* = ***1,327***;	*0,677*
				0,374
Alkohol	0,374			1,051

15. I. Vermischt gleiche Teile		16. I. Mittlerer Kumys		
Milchsäure	0,450	0,994 — *0,450* = ***0,544***		
Zucker	4,97	*4,97* — 2,84 = *2,13*;	*2,13* — *0,544* = ***1,586***;	*0,809*
				0,526
Alkohol	0,526			1,335

Beim Durchsehen der angeführten Zahlen müssen wir zunächst diejenigen, die mit dem Zeichen NB versehen sind, hervorheben. Es ist natürlich unmöglich, daß sich mehr Milchsäure gebildet haben soll, als zur Milchsäuregärung Zucker verbraucht wurde, und die erhaltenen Zahlen können nur auf folgende Weise erklärt werden.

Unter der Wirkung der Milchsäure, auch möglicherweise des Milchsäurestäbchens oder dessen Fermentes, hydrolysiert sich der Milchzucker zu Galaktose und Traubenzucker, deren

Gesamtgewicht gleich dem des angewandten Milchzuckers ($C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$) ist. Bei Titrierung von solchen invertierten Zuckerlösungen bekommt man Zahlen, die dem Milchzucker nicht entsprechen und bei der Berechnung immer höher als in der Wirklichkeit sind.[1])

Wenn wir annehmen, was höchst wahrscheinlich ist, daß bei Anwesenheit der Kultur des Milchsäurestäbchens in der Milch bis zum Beginn der Alkoholgärung eine bestimmte Menge von invertiertem Milchzucker vorhanden ist, so werden die negativen Zahlen für Alkohol erklärt, die man bei der Berechnung durch Subtraktion eines zu großen Subtrahenden erhält, um so mehr, als das Diminutivum unmittelbar nach dem Zusetzen frischer Milch, aber der Subtrahend erst nach 24 Stunden, das heißt nach dem Verlaufe der Hydrolyse, bestimmt wurde.

Es wird deshalb richtig sein, die Menge des Alkohols während der ersten 5 Tage gleich 0 zu setzen, erst vom 11. I. begann der Alkohol zu erscheinen. Unter anderem wurde 1 Tag vorher die Bildung von Kohlensäuregas bemerkt, was sich dadurch zu erkennen gab, daß beim Öffnen der Flasche der Korken leicht herausgeschleudert wurde. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die Monosaccharide (invertierter Milchzucker) zu gären begonnen hatten.

Das Anwachsen des Kohlensäuregases wurde täglich bemerkt; am 15. I. und 16. I. bekam man schon Produkte, die beim Öffnen der Flaschen aufbrausten und heftig hinausgeschleudert wurden wie gewöhnlicher Kumys.

Das angegebene Diagramm für diesen Kumys (Fig. 4) stimmt auffallend mit dem für den Kumys aus dem Katyk überein, nur beginnt in letzterem Falle die Alkoholgärung, wenn auch

---

[1]) Man nimmt gewöhnlich an, daß in 1 %igen Zuckerlösungen 1 ccm Fehlingscher Lösung durch 0,00675 g Milchzucker, 0,00500 g Traubenzucker und 0,00511 g Galaktose reduziert wird, auf diese Weise wird 1 ccm Fehlingscher Lösung durch $\left(\frac{0{,}00500 + 0{,}00511}{2}\right) = 0{,}00505$ g invertierten Zuckers reduziert, was bei dem Ignorieren der Inversion auf 0,00675 berechnet worden ist. Wenn also beim Titrieren von 10 ccm der Fehlingschen Lösung, z. B. 12 ccm oder 15 ccm der Zuckerlösung verbraucht wurden, so wurde eine größere Menge von Zucker berechnet, als in der Wirklichkeit in Form von schon invertiertem Zucker vorlag.

schwach, schon am ersten Tage, weil er eine an das milchsauere Medium bereits gewöhnte Hefe, wenn auch involuzierte, enthält.

Im letzteren Versuche mit Bierhefe hat diese sich an die Milch anpassen, sozusagen eine lange Inkubationsperiode durchmachen müssen, bis endlich die Kurve der Alkoholgärung vom 11. I. an bestimmt und kräftig in die Höhe stieg; das ist der Moment, wo die Kumysgärung resp. die summarische Milchsäure- und Alkoholgärung schon begonnen hat.

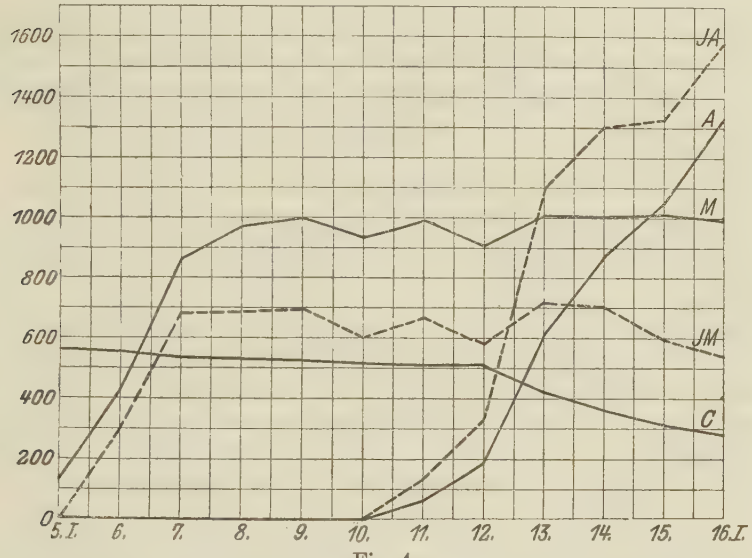


Fig. 4.

Das Diagramm des künstlichen Kumys (von 5. I. bis 16. I. 1909). Die Buchstaben und Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie auf den ersten Diagrammen, nur an der Abszisse entsprechen zwei Quadrate einer Periode von 24 Stunden.

Der erhaltene künstliche Kumys wurde mit dem natürlichen, der aus einer aus der Steppe mitgebrachten Säuerung während der Versuche zubereitet worden war, verglichen.

Weder im Aussehen noch im Geschmacke konnte ein bemerkbarer Unterschied festgestellt werden.

Zur vollständigen Sicherung der Identität des erhaltenen Produktes mit natürlichem Kumys wurde ein Versuch gemacht, um die Anwesenheit der Peptone festzustellen.

Die Flüssigkeit wurde in einen Dialysator gebracht und stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurden mittels der Fehling-

schen Lösung im äußeren Wasser Spuren von Peptonen festgestellt, und nach weiteren 24 Stunden war die Biuretreaktion schon ganz deutlich.

Das mikroskopische Präparat des künstlichen Kumys, der wie oben geschildert erhalten worden ist, ist sehr ähnlich den Präparaten des Steppenkumys, wie aus dem auf der Tabelle unter Nr. 4 gegebenem Mikrophotogramme des Schlußstadiums zu ersehen ist.

Dieser Versuch der Bereitung des Kumys erklärt vollständig das Wesentliche und den Verlauf der Kumysgärung und gibt gleichzeitig eine Anleitung, wie man Kumys leicht und einfach, überall wo nur Stutenmilch oder die ihr ähnliche Esel- oder Maultiermilch zu erhalten ist, herstellen kann.

Kefir.

Die Zubereitung und das Studium des Kefirs ist dank der Existenz der Kefirkörner, die eine Symbiose von Mikroorganismen darstellen, die die Kefirgärung bedingen, viel leichter als die Zubereitung und das Studium des Kumys.

Mit dem Studium der chemischen und bakteriologischen Seite des Kefirs beschäftigten sich sehr viele russische und westeuropäische Forscher, unter anderem sind einige größere Arbeiten zu erwähnen, wie z. B. von Kern (1881), Podwyssozky (Über Kefir, 5. Auflage, 1901), Essaulow (1895), Beyerink (1889 und 1902), Scholl (1897), Freudenreich (1897), Kotzyn (1897) usw.

Auch hier gibt es viele Widersprüche. Einige Forscher finden Kokken (Freudenreich, Essaulow), andere dagegen finden sie nicht. Manche hielten das lange Stäbchen für den spezifischen Kefir-Mikroorganismus Bacillus caucasicus, Lactobacillus (Kern, Beyerink, Freudenreich), andere dagegen halten es für den Bacillus subtilis [Essaulow, Podwyssozky (für ein ihm nahestehendes)], andere wieder schreiben ihm die Fähigkeit zu Eiweißstoffe zu peptonisieren [Essaulow (nur vermutend), Stange, Scholl] u. a. sprechen ihm jede Rolle bei der Kefirgärung ab, halten es nur für nötig zur Bildung von Stroma der Kefirkörner (Freudenreich, Essaulow), und allein Freudenreich (1897) zeigte, ohne ihm eine große Bedeutung zuzuschreiben, daß der Bacillus caucasicus fähig ist, große Mengen Milchsäure zu bilden, ohne die Ausfällung von Casein hervorzurufen.

So stand die Frage, als die Arbeit von E. Nikolaewa[1]) (1907) aus dem Laboratorium des Prof. G. Nadson in dem medizinischen Fraueninstitut in St. Petersburg erschien.

---

[1]) Bull. du Jardin Imp. botan. de St. Petersbourg 7, 4, 121.

Diese Arbeit stellte genau fest, daß im Kefir zwei Grund-Mikroorganismen vorhanden sind. Der eine ruft die Milchsäuregärung, der andere die Alkoholgärung hervor. Alle anderen Mikroorganismen (Bacterium Güntheri, Torula ellypsoidea, Streptococcus lacticus, Bacillus mesentericus usw.), die im Kefir vorkommen, sind schädliche oder unschädliche Beimischungen. Das große Stäbchen wurde Bacterium caucasicum genannt; es bedingt die Milchsäuregärung und bringt die Milch zum Gerinnen, wobei es bei günstigen Temperaturbedingungen fähig ist, in einer reinen Kultur 2 bis 3% Säure zu entwickeln.

Der zweite beständige Mikroorganismus, Torula Kefir, ruft eine energische Alkoholgärung hervor, wobei er auch fähig ist, Milchzucker in Gärung zu bringen.

Auch in diesem Falle ist der Versuch der Gewinnung des künstlichen Kefirs mittels Impfung der Miich mit Bacterium caucasicum und Torula Kefir gelungen.

Wir sehen hier, daß auch die „Kefirgärung" ein summarischer Prozeß der in einem bestimmten Verhältnisse parallel verlaufenden Milchsäure- und Alkoholgärung ist.[1]) Zu diesem Schlusse sind u. a. Nikolaewa und seinerzeit auch Freudenreich (1897) gelangt.

Nach den oben angeführten Beobachtungen über Kumys werden jetzt auch die anderen bei der Kefirgärung verlaufenden Prozesse klar, wie z. B. die Peptonisierung der Eiweißstoffe der Milch, der Verlust des Caseins an Calciumoxyd und eines Teiles der Phosphorsäure, einige Details bei der technischen Bereitung des Kefirs usw.

Die chemische Zusammensetzung des Kefirs, dessen mittlere Zahlen in der Tabelle Seite 4 angeführt sind, diente auch

[1]) Unlängst ist eine größere Abhandlung von Kuntze erschienen (Centralbl. f. Bakt. usw. II. Abt., 24, Nr. 5/7, 101). In dieser Arbeit führt der Verfasser eingehend die Literatur und seine experimentellen Untersuchungen an und hält die Kefirgärung für einen summarischen Prozeß, der von vier Arten von Mikroorganismen bedingt ist: 1. aus der Gruppe des Streptococcus acidi lactici; 2. aus der Gruppe des Bacterium acidi lactici; 3. aus der Gruppe der Torula und Saccharomyces und 4. aus der Gruppe der Buttersäurebacillen (Bacillus esterificans und der vom Verfasser festgestellten Art der Bacillus Kefir).

Seine Folgerungen basiert der Verfasser darauf, daß beim Impfen der Milch mit der Mischkultur der oben erwähnten Mikroorganismen es ihm gelungen ist, ein Getränk, das dem Kefir ganz ähnlich war, zu bekommen und hauptsächlich darauf, daß er bei längerer Arbeit mit der Mischkultur eine Bildung von dicken Klumpen, die den Kefirkörnern ähnelten, beobachten konnte. Der Verfasser selbst spricht seine Ansichten bis auf weiteres nur vermutungsweise aus.

lange Zeit als Objekt vieler Forschungen, unter denen nach dem Studium der Eiweißstoffe und der Genauigkeit der Analysen hauptsächlich die Angaben von Biel[1]) (1886) hervorzuheben sind.

Beim Vergleichen der Zusammensetzung des Kefirs und des Kumys sehen wir, daß die einzelnen Gärungsprozesse bei der „Kefirgärung" weniger intensiv verlaufen als bei der „Kumysgärung".

Der Gärung ist nur etwa die Hälfte des Zuckers unterworfen, wobei die Alkoholgärung schwächer verläuft und nur ca. 1% Alkohol liefert, während bei dem Kumys die Menge des Alkohols 2 bis 3% erreicht[2]) unter gleichzeitiger reichlicher Bildung von Kohlensäure.

Parallel mit der Verringerung der Intensität der Milchsäure- und besonders der Alkoholgärung (mit Bildung von Kohlensäure) werden auch die Eiweißstoffe schwächer hydrolysiert, wobei sie aber dieselben Veränderungen erleiden wie beim Kumys (der Unterschied ihres Charakters wird durch die Verschiedenheit der Ausgangsmilch bedingt).

Menge der Eiweißstoffe in:

	Kumys	Kefir
Casein . . .	1,17%	2,77%
Albumin . .	0,42 „	0,25 „
Acidalbumin .	0,16 „	0,11 „
Hemialbumose	0,44 „	0,28 „
Peptone . .	0,19 „	0,05 „

Wenn man wie beim Kumys (Seite 19 und 21) eine Flasche Kefir mit einer gleichen Menge Milch zusammenmischen, die Quantität des Zuckers, der Milchsäure, des Alkohols (des letzteren durch Berechnung) bestimmen, und die Mischung in drei Flaschen verteilen, in jeder den Zucker und die Säure

---

[1]) Nach Biel l. c. und anderen russischen Forschern führten auch Hammarsten (1888), Habermann (1890) und Niederstadt (1890) Analysen von Kefir aus. Ihre Zahlen brachten nichts Neues, sie sind mit den Literaturangaben bei König l. c. angeführt.

[2]) Wenn starke Kumyssorten nicht in der Kälte aufbewahrt werden, vergärt der ganze Zucker schon am 3. bis 4. Tage, und die von Eiweißstoffen befreite Flüssigkeit pflegt die Fehlingsche Lösung nicht mehr zu reduzieren, jedoch fand Biel (nicht angegeben, wie Kefir aufzubewahren ist) noch am 9. Tage über 2% Zucker.

nach 6, 24 und 36 Stunden oder in anderen Intervallen titrieren würde, so könnte man Zahlen und Kurven bekommen, die die Intensität der Milchsäure- und Alkoholgärungen anweisen würden. Dieselben Beobachtungen können auch die Normen für die Kefirgärung geben.

Wir können also jetzt die Frage der „Kumys- und Kefirgärung" vom chemischen Standpunkte aus als vollständig gelöst und vereinfacht betrachten. Und wenn wir die chemischen Normen für Kumys (siehe die Kurven) haben, ist es leicht, ihn jetzt überall zu bereiten.

Zusammenfassung.

1. Kumys und Kefir sind Produkte aus Milch, die unter der Wirkung von biologischen Erregern und durch zwei parallel verlaufende Prozesse: Milchsäure- und Alkoholgärung verändert worden ist.

2. Diese beiden Prozesse rufen nicht nur die Verwandlung des Milchzuckers in Milchsäure, Alkohol und Kohlendioxyd hervor, sondern sie bewirken auch eine ganze Reihe von Veränderungen im Casein und in den Eiweißstoffen der Milch, indem dem Casein die mineralischen Bestandteile entzogen und die Eiweißstoffe hydrolysiert (peptonisiert) werden.

3. Da der Kumys und der Kefir Flüssigkeiten darstellen, in denen fortwährend biologisch-chemische Prozesse verlaufen, die ebenso abhängig sind von den Mengenverhältnissen zwischen den Mikroorganismen und der Milch, wie von den Temperatur- und Zeitbedingungen, so ist die Gradierung nach Tagen oder Stunden oder nach Terminen: schwacher (junger und alter), mittlerer (junger und alter) und starker Kumys (junger und alter) unbedingt zu unterlassen. Es ist richtiger, die rein chemischen Normen, die auf der Intensität des Prozesses basieren, festzustellen, wozu es, wie auf Seite 32 gezeigt wurde, nur nötig ist, den Kumys oder Kefir mit einer gleichen Menge Milch zu verdünnen, die Mischung in drei Portionen zu verteilen und dieselben reif werden zu lassen. Wenn wir jetzt für jede Stufe die Menge der Milchsäure (allgemeiner Säuregehalt der Flüssigkeit auf Milchsäure umgerechnet), die Menge des Zuckers und die Menge des Alkohols bestimmen (im äußersten Fall

kann man sich auch mit der Bestimmung des Säuregehalts und der Menge des Zuckers[1]) begnügen), so bekommen wir Normen, die uns die Möglichkeit geben, die Kumys- und Kefirgärung zu verfolgen. Es ist klar, daß man parallel auch die bakteriologischen Bestimmungen zu machen hat, wenn sie auch nur Angaben über die Qualität der Flora von Kumys und Kefir, aber keine über den Grad der Reife dieser Getränke geben.

Die schon ausgeführten Analysen liefern eine Reihe von Angaben für die chemischen Normen, aber genauere Grenzen müssen von Klinikern vorgezeichnet werden, je nach den verschiedenen therapeutischen Effekten, die sie von diesen Getränken fordern.

4. Da die „Kumys- und Kefirgärung" nichts anderes sind als in einem bestimmten Verhältnis verlaufende Milchsäure- und Alkoholgärung, so kann man Kumys und Kefir durch gleichzeitiges Impfen der Stuten- resp. Kuhmilch mit den Erregern des einen und des anderen Prozesses erhalten. Die morphologische Art des Erregers spielt keine große Rolle, obwohl es besser ist, starke Vertreter zu nehmen. Für die Milchsäuregärung erscheint als sehr passend das bulgarische Stäbchen Grigoroff-Metschnikoffs, das aus Stutenmilch mit Bierhefe einen sehr gut schmeckenden Kumys liefert.[2])

5. Die Reinheit der Kumysflora zeigt, daß bei der Anwesenheit großer Mengen von Milchsäurestäbchen andere Mikroorganismen mit Ausnahme von Hefe sich nicht erfolgreich entwickeln, aber die Milchsäurestäbchen töten sie nicht, sondern verzögern nur ihre Entwicklung. Deshalb ist es nötig, bei der Bereitung des Kumys und des Kefirs möglichst eine bakteriologische Reinheit zu bewahren.

6. Die Verschiedenheit im äußeren Aussehen, in den Eigenschaften und in der Art der Bereitung des Kumys und des Kefirs, die man aus Stuten- (Kumys) und Kuhmilch (Kefir) erhält, ist, abgesehen von manchen anderen unwichtigen Unter-

[1]) Aus einer Serie derartiger Bestimmungen kann man sich eine Vorstellung über die Menge des Alkohols in der Flüssigkeit machen, wie es in dieser Arbeit geschah, aber diese Zahlen werden immer höher sein, als in Wirklichkeit (s. S. 17).

[2]) Dr. Dmitriew in Jalta bekam einen guten Kumys, indem er Stutenmilch mit Kefirkörnern vergor.

schieden, in den anderen Bestandteilen hauptsächlich durch die Verschiedenheit des Caseins bedingt. Das Casein der Kuhmilch ist geneigt, große Klumpen zu bilden, welche die Mikroorganismen umhüllen und sie behindern, frei zu funktionieren, was bei der Bereitung des Kumys in diesem Maße nicht der Fall ist. Das ist die Ursache, weshalb man bei der Bereitung des Kefirs ihn öfter und stärker umrühren muß als bei der Bereitung des Kumys. Diese Eigenschaften des Caseins der Kuhmilch ebenso wie die Anwesenheit einer größeren Menge desselben in der Milch bedingen die dicke Konsistenz des Kefirs, während der Kumys dünnflüssig und leicht zu trinken ist. Wenn man den Kefir mit gut umgerührter Sauermilch, d. h. mit einer Speise vergleichen kann, so ist der Kumys nur ein Getränk.

7. Hinsichtlich der Versuche, Kumys aus Kuhmilch zu bereiten, indem man sie mit Wasser verdünnt und zu ihr Milchzucker zugibt, kann man a priori sagen, daß die Versuche erst dann erfolgreich sein werden, wenn es gelingen wird, auf die eine oder andere Weise das Casein der Kuhmilch[1]) zu verändern und es den Eigenschaften nach dem Casein der Stutenmilch (resp. Frauenmilch) näher zu bringen.

Es wäre wohl auch möglich, Kumys aus der Milch der Esel und der Maultiere zu bereiten.

8. Wie das große Literaturmaterial zeigt, schwankt die Zusammensetzung der Stutenmilch in bestimmten Grenzen und hängt von einer ganzen Reihe günstiger oder ungünstiger Bedingungen ab. Es ist aber kein Anlaß vorhanden, dem Steppenfutter eine spezifische Wirkung auf die Stuten zuzuschreiben, denn wenn die Stuten aus der Steppe in die Städte (St. Petersburg, Moskau) gebracht werden, geben sie, mindestens in den ersten Jahren, ebensoviel und ebenso gute Milch.

9. Das Trinken des Kumys unterscheidet sich dem Charakter, folglich auch der Wirkung nach gänzlich von demjenigen des Kefirs. Kumys trinkt man zum Unterschiede vom Kefir gewöhnlich nicht weniger als 3 bis 5 l täglich. Auf diese Weise werden dem Organismus große Mengen von Flüssigkeit zugeführt. Man bekommt hier eine Analogie mit dem

[1]) Vielleicht durch Einwirkung von Pepsin usw. auf Casein.

Trinken vieler Mineralwässer, wobei, wie bekannt ist, die Energie der osmotischen Prozesse im Organismus und in einzelnen Zellen der Gewebe erhöht wird. Man bekommt, um so zu sagen, ein reichliches und systematisches Ausspülen des Organismus, dabei noch mit einer sehr nahrhaften Flüssigkeit. Es ist, als ob die Materie der Zellen und der Gewebe des Organismus erneut werde (Alterans).

10. Beim Vergleichen der Wirkung des Kumys- und des Kefir-Trinkens müssen wir den ersteren bedeutend vorziehen. Das wird durch die große Menge, die getrunken wird, und durch die Bedingungen, unter denen er genossen wird, bewirkt.

Man kann hier noch bemerken, daß Studien über Kumys und Kefir unter diejenigen Forschungen gehören, die jetzt über Lactobacillin nach Metschnikoff in vielen Kliniken und Spitälern in großer Menge oft mit staunenswertem Erfolge ausgeführt werden.

Kumys, auch Kefir (hauptsächlich Kumys), der dem Organismus systematisch und im Laufe einer bestimmten Periode zugeführt wird, tritt (außer auf die Ernährung und Erneuerung des Organismus einzuwirken), dank seiner mykologischen Bevölkerung, mit der vorhandenen bakterischen Flora des Darmtraktes, die nicht selten eine Erkrankung des Organismus bedingt,[1]) in Kampf und, indem er beständig Verstärkung bekommt, besiegt er sie endlich und verdrängt sie aus dem Darmkanal.

Auf diese Weise entsprechen Kumys und Kefir in der Form, wie sie genossen werden, vollständig der von Metschnikoff formulierten Bedingung der Verlängerung des menschlichen Lebens[2]): „die wilde Flora des Darmkanals des Menschen in eine kultivierte zu verwandeln".

---

[1]) E. Metschnikoff, Essais optimistes, 1907.

[2]) E. Metschnikoff, Essais sur la Nature humaine 1903.

Tafelerklärung.

Alle Bilder sind mit Agfa-Chromoplatten aufgenommen und auf Veloxpapier (glänzend) gedruckt.

Vergrößerung: ca. 300mal und ca. 2000mal (Immersionssystem von Zeiß).

A 1 (Vergr. ca. 300) und *A 1* (Vergr. ca. 2000). Die Hefezellen kommen selten vor, sogar nicht in jedem Gesichtsfelde, und in den meisten Fällen zeigen sie eine unnormal lange Form (Involutionsformen).

B 7. Die Menge der Hefezellen wächst nestartig deutlich an.

C 1. Die Hefezellen normaler Form vermehren sich.

C 7. Die Hefezellen aus den durch Umschütteln zerbrochenen Nestern ordnen sich gleichmäßiger an.

D 1 (Vergr. ca. 300) und *D 1* (Vergr. ca. 2000). Auf beiden Mikrophotogrammen ist eine und dieselbe Stelle aufgenommen.

D 7. Es erscheinen Kolonien schon fast abgerundeter Hefezellen.

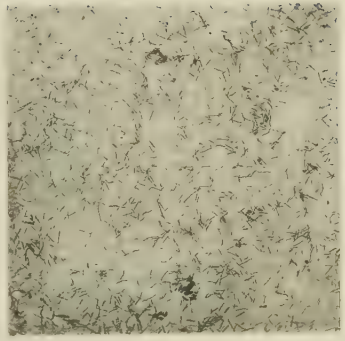
G und weitere. Die Verteilung der Milchsäurestäbchen und der Hefezellen ist eine gleichmäßige.

Nr. 1. Schwacher Kumys.

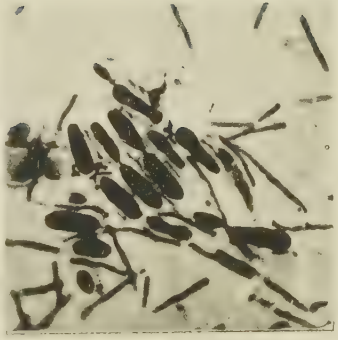
Nr. 2. Mittlerer Kumys (Vergr. ca. 300).

Nr. 3. Mittlerer Kumys (Vergr. ca. 2000).

Nr. 4. Künstlicher Kumys (Vergr. ca. 2000).

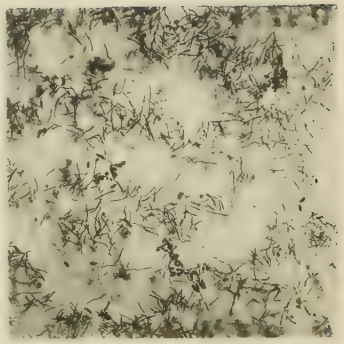


A_1

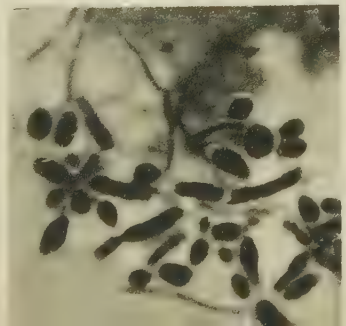


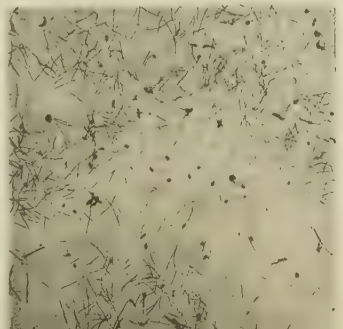
A_1

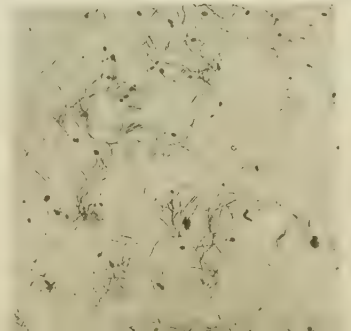
A_2

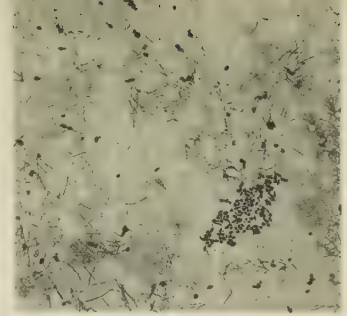


B_2

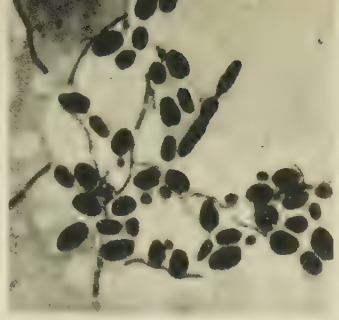








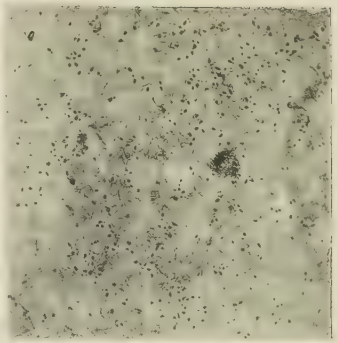
D_1



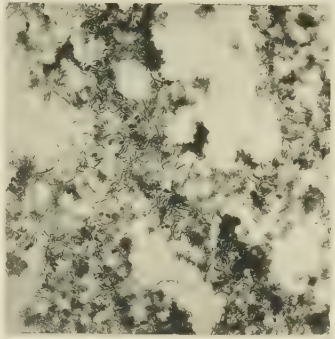
E

F_2

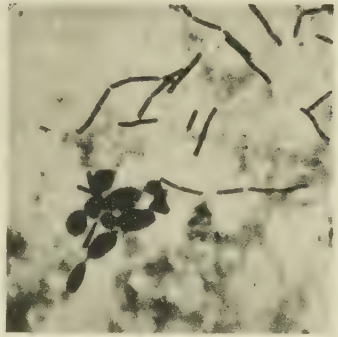
G



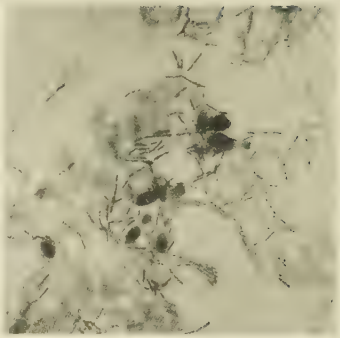
№ 1.



№ 2.



№ 3.



№ 4.

ZWEITER TEIL.

Ueber die Oxydation

von

AMMONIAK-DERIVATEN

mittels

übermangansaurer Salze.

EINE METHODE

zur

KONSTITUTIONSBESTIMMUNG

primärer und sekundärer

A M I N E.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 43

I.

Oxydation der Derivate von Stickstoffwasserstoffverbindungen mit übermangansauren Salzen . . . . . 45—66

Geschichtlicher Teil.

Literaturangaben über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen 45

Experimenteller Teil.

1. Kapitel: Das Verhalten der Amine und ähnlicher Derivate des Ammoniaks zum übermangansauren Kali 57
2. Kapitel: Die Fixierung des Stickstoffs mit Benzolsulfochlorid und die Bedingungen für die Oxydation der erhaltenen Verbindungen 61

II.

Die Bestimmung der Konstitution des Allylamins . . . 67—82

Geschichtlicher Teil.

Literaturangaben über die Konstitution des Allylamins und des Isoallylamins 67

Experimenteller Teil.

1. Kapitel: Die Oxydation des Benzosulfallylamins . 73
2. Kapitel: Die Synthese der Benzosulfaminoessigsäure 80

Schlussfolgerungen 83

Einleitung.

Die Bestimmung der Konstitution organischer Ammoniakderivate stellt in vielen Fällen auch noch heute eine der schwierigsten Aufgaben der Strukturchemie vor.

Nicht nur die grosse Reaktionsfähigkeit des hydrierten Stickstoffes, sondern auch seine wechselnde Valenz sind die Ursachen, dass viele der Methoden zur Bestimmung der Struktur organischer Verbindungen, die ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff, Sauerstoff, Metalle etc. enthalten, unbrauchbar für die Derivate des Stickstoffs sind.

Der hydrierte Stickstoff zeichnet sich in den Kohlenstoff-Verbindungen durch besondere Eigenschaften aus, indem er charakteristische Verbindungen bildet, wie z. B. ausgeprägte Basen (Alkaloide, Ptomaine, Leukomaine), oder die Derivate des Diamins (unsym. Hydrazine und Hydrazoverbindungen) und des Diimins (Azoverbindungen, Diazoverbindungen etc.), ferner die heterocyclischen Verbindungen mit besonderen Eigenschaften (Azole, Azine, Purine etc.). Endlich ist durch die Eigenschaften des Stickstoffs die Bildung so komplizierter Verbindungen, wie es die Eiweissstoffe und die Produkte der allmählichen Hydrolyse derselben sind, bedingt (Albumosen, Peptone, Polypeptide etc.).

Diese Tatsachen lassen es verständlich erscheinen, dass für das Studium stickstoffhaltiger Verbindungen die Ausarbeitung von besonderen Untersuchungs-Methoden nötig ist.

Wir stehen, mit anderen Worten, direkt vor der Bildung eines neuen Teiles der Chemie, der mit demselben Recht, analog der Chemie des Kohlenstoffs, die Chemie des Stickstoffs genannt werden kann, und wer Gelegenheit hatte, mit den Derivaten des Stickstoffs experimentell zu arbeiten, der weiss, dass es heute nicht selten ebenso schwer ist, in die Chemie des Stickstoffs einzudringen, wie es zur Zeit von Scheele, Berzelius, Liebig, Wöhler, Dumas, Bunsen etc. schwer war, die Chemie des Kohlenstoffs aufzuklären.

Das Studium der Stickstoffderivate wird heute in vielen Laboratorien äusserst eifrig betrieben, und dank diesen Arbeiten gelingt es allmählich, sich den Bau und den Charakter der Derivate der Stickstoffwasserstoffverbindungen klar zu machen. Für Kohlenstoffverbindungen haben wir zur Konstitutionsbestimmung sehr wichtige Oxydationsmethoden, von denen die successive Oxydation mittels übermangansaurem Kali sehr sorgfältig ausgearbeitet worden ist, hauptsächlich von meinem unvergesslichen Lehrer, dem verstorbenen Prof. Georg Wagner.

In der vorliegenden Arbeit ist es mir gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen nicht nur bei der Untersuchung der einfachsten Derivate des Ammoniaks (primäre und sekundäre Amine), sondern auch in viel komplizierteren Fällen die wichtige Wagnersche Oxydationsmethode anwendbar ist.

Der Uebersichtlichkeit halber zerlege ich den Inhalt dieser Arbeit in zwei Teile. In der ersten Abteilung wird die Oxydation von Derivaten des Ammoniaks im allgemeinen besprochen und eine von mir ausgearbeitete Methode zur Oxydation derselben mit Permanganaten angegeben. Die zweite Abteilung handelt von der Konstitutionsbestimmung des Allylamins und illustriert die Anwendbarkeit der von mir vorgeschlagenen Methode zur Lösung einzelner spezieller Konstitutionsfragen.

I.

Oxydation der Derivate von Stickstoffwasserstoffverbindungen mittels übermangansaurer Salze.

Geschichtlicher Teil.

Literaturangaben über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen.

Die allmähliche Oxydation ist heute eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Konstitution von Kohlenstoffverbindungen.

Durch A. Saytzeff[1]), E. Wagner[2]), A. Baeyer[3]), R. Fittig[4]), F. Tiemann[5]) und andere ist eine ausgezeichnete Methode zur Strukturbestimmung von Kohlenstoffverbindungen ausgearbeitet worden, nämlich die Oxydation mittels Permanganaten. Der Prozess, der sich dabei abspielt, ist in allen seinen Stufen gründlich untersucht worden, und das Verfahren gibt in er-

---

[1]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **17**, 417 (1885).

[2]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **20**, 72 (1888); Berichte d. D. Ch. Gesell. **21**, 1230 (1888) u. ff. Inaugural-Dissertation (in russisch. Sprache): „Zur Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe" u. fl.

[3]) Ann. d. Chem. **245**, 110, 147 (1888) u. ff.

[4]) Berichte d. D. Chem. Ges. **21**, 919 (1888) u. ff.

[5]) Berichte d. D. Chem. Ges. **11**, 655 (1878); **24**, 2861 (1891) u. ff

fahrenen Händen meist schnell sichere Auskunft über die Art des Baues der untersuchten Substanz. Wie bekannt, oxydieren sich die ungesättigten Verbindungen durch eine 1-prozentige wässrige Lösung von Kaliumpermanganat auch in der Kälte momentan, wobei die violette Farbe des Oxydationsmittels plötzlich in Braun übergeht. Gesättigte Verbindungen entfärben das Oxydationsmittel mit wenigen Ausnahmen nicht sofort; auch wenn Alkohole, Ketone oder ähnliche Körper vorliegen, geht die Oxydation langsam (an der Stelle der Sauerstoffgruppe) vor sich, und ohne Erwärmung tritt die Entfärbung des in der nötigen Menge angewandten Permanganates erst nach einigen Stunden, Tagen, ja manchmal erst nach noch längerer Zeit ein. Aus den Zwischen- oder Endprodukten dieser Oxydation kann man dann bekanntlich sichere Schlüsse auf den Ort der mehrfachen Kohlenstoffbindung in den ungesättigten oder der Sauerstoffgruppen in den gesättigten Verbindungen ziehen.

Das Studium der Oxydation mit Permanganaten verdient besondere Beachtung, namentlich wenn es sich um Derivate des Stickstoffs handelt, nicht nur weil diese in der Natur so verbreitet sind, sondern auch deshalb, weil die Bedingungen und der Mechanismus dieser Oxydation in der Milde der Reaktion den biologisch wichtigen, in der Natur in ungeheurer Zahl verlaufenden Oxydationsprozessen nahekommen, die als Atmung, Stoffwechsel etc. bezeichnet werden. Die Möglichkeit, die stickstoffhaltigen Verbindungen in den Kreis der Laboratoriumsforschung durch die vorsichtige und successive Oxydation mit Permanganat zu ziehen, war deshalb sehr verlockend, umsomehr als dies nach den in der Literatur vorhandenen Angaben bis jetzt nur mit sehr unsicheren und wechselnden Resultaten gelungen war.

Beim Studium der Literatur über die Oxydation von Derivaten des hydrierten Stickstoffs stossen wir zuerst (1849) auf die Arbeit von Baumert[1]), in der Brucin

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. (1849) **70**, 21, 337.

der Oxydation mittels Braunstein und Schwefelsäure unterworfen und ein neutrales Produkt von der empirischen Formel CH_4O erhalten wurde. Dieses Produkt wurde von ihm auch bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd oder mit Chromsäure beobachtet.

Im selben Jahre oxydierte Blyth[1]) Coniin durch Kochen mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, wobei er Buttersäure erhielt. Nun folgt die Arbeit von Cloëz und Guignet[2]), die durch Erwärmen mit einem Ueberschusse an übermangansaurem Salz eine Reihe von organischen Substanzen oxydierten, z. B. Anilin, Chinin, Cinchonin, Cyan, Cyankalium, Cyanwasserstoff, Harnstoff, Nitroprussidnatrium, Ferrocyankalium, Leim, Pyroxylin, Nitronaphtalin und Nitrobenzol. Dabei fanden sich unter den Oxydationsprodukten salpetersaures, kohlensaures, oxalsaures Kalium (z. B. beim Anilin), phthalsaures Kalium (beim Nitronaphthalin) und andere Produkte, die von ihnen nicht näher untersucht wurden. Sie bemerkten auch, dass Harnstoff sogar beim Kochen nur sehr schwierig der Oxydation unterliegt.

Weiter ist die Arbeit von Carstanjen[3]) zu nennen, der mit wässerigen Lösungen von Aethylamin und von Methylamin die Krystalle des übermangansauren Salzes übergoss. In beiden Fällen entwickelte sich ein Gas, welches Substanzen enthielt, die fähig waren, ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren; beim Aethylamin gelang es durch Abkühlen der Gase, merkbare Mengen von Acetaldehyd zu bekommen.

1866 erschien eine Publikation von Chapman und Thorp[4]) über die Oxydation von Amylamin und Aethylamylamin beim Erwärmen mit Chromsäure auf 80^0 —100^0 C., wobei im ersten Falle die Bildung von Ammoniak und

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **70**, 73; siehe auch Grünzweig ebenda, **158**, 117 (1871).

[2]) Jahresbericht f. Chemie 1858. 171.

[3]) „ „ „ 1863. 327.

[4]) „ „ „ 1866. 281.

Valeriansäure, im zweiten die von Ammoniak, Valeriansäure und Essigsäure festgestellt wurde. In einer zweiten Arbeit oxydierten Wanklyn und Chapman[1]) Aethylamin mit Chromsäure und erhielten (bei Abwesenheit von Ammoniak) Stickstoff, Wasser, Essigsäure und Acetaldehyd.

Unter den ferneren Arbeiten in dieser Richtung ist die Abhandlung von Glaser[2]) erwähnenswert, in der die Oxydation von Anilin in wässriger Lösung beim Erwärmen mit einer grossen Menge von übermangansaurem Salz (auf 15 g Anilin 45 g Permanganat) beschrieben wird. Dabei wurden Azobenzol, Spuren von Azoxybenzol und Hydrazobenzol gefunden[3]).

1871 oxydierte Dewar[4]) Picolin mit Permanganat und erhielt (aus dem, wie sich später herausstellte, beigemengten Lutidin) eine Piridindicarbonsäure, was ihm den Anlass gab, Picolin als Derivat des Pyridins zu betrachten; diese Oxydation wurde unter Erwärmen mit einem grossen Ueberschusse des Oxydationsmittels ausgeführt (auf 25 g Picolin 150 g Permanganat).

1867 und 1868 erschienen die Arbeiten von Wanklyn mit Chapman, Smith, sowie mit Gamgel[5]) über das Freiwerden von Stickstoff in Form von Ammoniak beim Kochen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Alkali und übermangansaurem Salz. Diese Untersuchungen waren zwar auf eine Reihe von organischen Verbindungen, wie Harnstoff, Asparagin, Piperidin, Piperin, Amylamin, Diamylamin, Hippursäure, Narcotin und auf andere Alkaloide ausgedehnt worden, aber sie

---

[1]) Jahresbericht f. Chemie 1866. 414.

[2]) Liebigs Annal. (1867) **142**. 364.

[3]) Alexejeff bezweifelt die Bildung des Azoxybenzols und des Hydrazobenzols unter den erwähnten Bedingungen. Zeitschr. f. Chem. (1867). 34. In derselben Arbeit zeigt er, dass Azobenzol durch eine siedende Lösung von übermangansaurem Kali nicht verändert wird.

[4]) Bull. d. l. Soc. chim. (1871) (2) **15**. 271.

[5]) Jahresb. f. Chemie. 1867. 827. und 1868. 295.

betrafen nur die Menge des sich ausscheidenden Ammoniaks, jedoch nicht die Oxydationsprodukte der Ausgangssubstanzen, weshalb ich auf diese Arbeiten nicht näher eingehe.

Das Jahr 1875 brachte eine umfassende Arbeit von Wallach und Claisen[1]), in der mit Permanganat Aethylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Anilin und Acetonitril oxydiert wurde. In allen diesen Fällen wurden zur Oxydation grosse Mengen des Oxydationsmittels genommen (z. B. wurden auf 10 g Dimethylanilin 40 g Permanganat und zwar in 6-prozentiger Lösung verwendet). Obwohl Wallach selbst seine Bedingungen für die Oxydation als vorsichtige betrachtet, weist er darauf hin, dass bei schnellerer Zugabe des Oxydationsmittels schon eine bemerkbare Erwärmung der Flüssigkeit eintritt. Bei der Oxydation der aliphatischen Amine wurde in allen Fällen die Abspaltung des Kohlenstoff-Radikals vom Stickstoff und die Verwandlung des ersteren in den entsprechenden Aldehyd oder die Säure beobachtet. Die aromatischen Amine (Anilin, Toluidin) zerfielen unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure. Das übermangansaure Salz wurde in den genannten Fällen gewöhnlich sofort und in grossen Mengen reduziert.

Die nächste interessante Arbeit war die von Hoogewerff und van Dorp[2]), die die Produkte aus Anilin bei seiner Oxydation mit Permanganat beim Erwärmen und bei Anwesenheit von Alkali quantitativ bestimmten. Dabei fanden sie, dass fast die Hälfte des Stickstoffs in Ammoniak, etwa 1/3 in Azobenzol, ein kleiner Teil in Nitrite, Nitrate und in noch eine stickstoffhaltige Substanz, die nicht näher untersucht wurde, überging. Auch Oxalsäure und sehr wenig Kohlendioxyd traten auf. Gleichzeitig wurde die Nichtoxydierbarkeit von Ammoniak und Azobenzol mittels des übermangansauren Salzes kontrolliert.

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1875) 8. 1237.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1877) 10. 1936.

Das nächste Jahr brachte eine Arbeit von denselben Forschern[1]), in der ausser Anilin noch o- und p-Toluidin der Oxydation unter denselben Bedingungen unterworfen wurden. Die Resultate lieferten nichts Neues und stimmten vollständig mit den früher erhaltenen überein.

Im selben Jahre, doch etwas früher, publizierten Ramsay und Dobbie[2]) eine Arbeit über die Oxydation von Chinin und Cinchonin. Sie verwandten einen grossen Ueberschuss von übermangansaurem Salz (auf 5 g Chinin 50 g $KMnO_4$), indem sie die Oxydation nicht mehr unter Erwärmen, sondern bei gewöhnlicher Temperatur ausführten, was reaktionstechnisch einen erheblichen Fortschritt bedeutet. In beiden Fällen wurde eine Säure erhalten, die sie anfangs als Pyridindicarbonsäure betrachteten, bald jedoch als Pyridintricarbonsäure[3]) erkannten, was mit den Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp[4]) übereinstimmt.

1879 erschien eine ausführliche Untersuchung von Laibilin[5]), in der er Nicotin der Oxydation mit Permanganat unterwarf, wobei unter anderen Produkten Nicotinsäure (3-Pyridincarbonsäure) isoliert wurde.

Im selben Jahre setzte Weidel[6]) seine Arbeiten fort und oxydierte Berberin und Picolin durch Kochen mit Permanganat am Rückflusskühler, wobei er auch nur Endprodukte, die entsprechenden Säuren, bekam.

Kurz vorher wurde auch eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht über die Oxydation der Chininalkaloide[7]) und

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1878) **11**. 1202.
[2]) „ „ „ „ (1878) **11**. 325.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1879) **12**. 392.
[4]) „ „ „ „ (1879) **12**. 158.
[5]) Annal. d. Chem. (1897) **196**. 129. S. auch Huber. Ber. d. D. Chem. Ges. (1870) **3**. 849.
[6]) Ber. d. Chem. Ges. (1879) **12**. 1989.
[7]) Königs. Ber. d. D. Chem. Ges. (1879) **12**. 97.
Skraup. Ibid. 230 und 1104.

des Chinolins[1]) durch übermangansaures Salz oder Chromsäure. Alle diese Arbeiten, die der Untersuchung der Abbauprodukte der Alkaloide gewidmet waren, trugen mit Ausnahme der Arbeit von Skraup (l. c. Seite 1104) nichts Neues zu der Methode der Oxydation bei. In der Arbeit von Skraup stossen wir dagegen schon auf den Versuch, die Oxydation sorgfältig auszuführen, indem er eine 3-prozentige Lösung unter Kühlung mit Eis gebraucht, allerdings bei Anwesenheit einer bestimmten Menge von freier Schwefelsäure. Die Menge der bei der Oxydation an der Reaktion teilnehmenden Sauerstoffatome zieht Skraup in Rechnung.

Das Jahr 1879 lieferte einen Versuch zur Feststellung der Regeln der Oxydation im allgemeinen und der Oxydation mit übermangansaurem Kalium im besondern. Die Abhandlung von O. und F. Zeidler[2]) „Die Wirkung von Oxydationsmitteln etc." bringt interessante Untersuchungen, bei denen die Anzahl der reagierenden Sauerstoffatome berechnet wird. Als Resultat ergibt sich, dass „alle untersuchten Olefine am Orte der doppelten Bindung angegriffen werden". Weitere Schlussfolgerungen der Verfasser wurden in der Folge nicht bestätigt.

Mit dem folgenden Jahre beginnend, wächst die Menge der stickstoffhaltigen Verbindungen, die der Oxydation durch Permanganat unterworfen wurden (ohne dass dabei irgend welche zuverlässige und allgemeine Regeln für den Gebrauch des Oxydationsmittels angegeben wurden) derart, dass es schwer und überdies zwecklos wäre, sie alle hier anzuführen. Um aber doch ein abgerundetes geschichtliches Bild zu liefern, werde ich auf die wichtigsten Arbeiten, bei denen irgend welche wertvolle Tatsachen oder Anhaltspunkte erhalten wurden, hinweisen.

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp. Ber. d. D. Chem. Ges **12** 747.

[2]) Annal. d. Chem. (1879) **197**. 243.

So haben Graebe und Caro[1]) bei der Oxydation von Akridin Akridinsäure (Chinolindicarbonsäure) erhalten.

Polstorff[2]) gelangte durch vorsichtige Oxydation von Morphin zum Dimorphin.

Hoogewerff und van Dorp[3]) setzten das Studium der Oxydation der Chininalkaloide fort und beschrieben ausführlich die Pyridintricarbonsäure (Carbocinchomeronsäure), die sie auch bei der Oxydation von Lepidin erhielten.

Ferner seien die sehr geschickten Untersuchungen von Goldschmiedt[4]) erwähnt, der in einer Reihe von Arbeiten die Oxydation des Papaverins und die erhaltenen Produkte beschrieb. Es gelang ihm, die Konstitution des Papaverins zu ermitteln.

Auch bei der Feststellung der Konstitution eines anderen Alkaloids, des Atropins, erwies unter anderen Reaktionen die Oxydation mit Permanganat wertvolle Dienste[5]).

Interessante Tatsachen sind in der Arbeit von de Haas[6]) angeführt, der sekundäre und tertiäre Amine mit übermangansauerem Salz bei gewöhnlicher Temperatur oxydierte, wobei er eine derartige Menge des Oxydationsmittels anwandte, dass auf ein Molekül des sekundären Amins ein Atom, auf ein Molekül des tertiären Amins ein Atom oder 2 Atome Sauerstoff kamen. Dabei stellte er fest, dass die sekundären Amine bei der Oxydation mit Permanganat im ersten Stadium, indem ein Alkyl

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1880) **13**. 99.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ger. (1880) **13**. 86.
[3]) ibid.
[4]) Monatsch. f. Chemie. **4**. 704 (1883) und fl.bis **17**. 481 (1896).
[5]) Merling. Ann. d. Chemie. (1882) **216**. 329. Ber. d. D. Chem. Ges. (1891) **24**. 3108;
Willstätter. Ber. d. D. Chem. Ges. (1795) **28**. 3271; (1896) **29**. 1575.
[6]) Jahrb. f. Chemie 1895. 1365 (Rec. d. trav. chim. Pays Bas. **14**. 166).

abgespalten wird, in primäre Amine übergeführt werden (60—75%). Die tertiären Amine werden in ein Gemisch von ungleichen Mengen der primären und sekundären Amine übergeführt.

Nun wäre wieder eine Reihe von Arbeiten zu erwähnen, die der Oxydation von Chinin und Cinchonin, wie auch von ihren Spaltungsprodukten und von deren Derivaten gewidmet waren[1]).

Etwa zur gleichen Zeit wurden zwei Notizen von Willstätter[2]) publiziert, der darauf hinwies, dass „viele basische Substanzen, z. B. Tropin und Tropinsäure, obwohl sie gesättigt sind, von Permanganat in alkalischer oder neatraler Lösung momentan oxydiert werden". Er schlägt zur Bestimmung des Sättigungsgrades und zur Kontrolle der Reinheit von Basen vor, dieselben mit Permanganat in saurer Lösung zu prüfen, wobei man verhältnismässig befriedigende Resultate[3]) erhält.

1898 beschreibt Bamberger[4]) die Oxydation des Anilins und Paratoluidins mit übermangansaurem Salz in saurer Lösung, wobei er Nitrosobenzol und Paranitrosotoluol fand. In derselben Abhandlung äussert er seine Ansichten über den Mechanismus der Oxydation von Anilin und ähnlichen Verbindungen.

1900 erschien eine kleine Publikation von Jolles[5]), in der er Harnsäure mit Permanganat oxydierte. Dabei macht er den interessanten Hinweis darauf, dass Glykokoll sich leicht in alkalischen Lösungen oxydiert, dagegen sehr beständig gegen Permanganat in saurer Lösung ist.

---

[1]) Skraup. Ann. d. Chem. (1880) **201**. 291. Monatsh. f. Chemie (1895) **16**. 159 u. ff.
Hoogewerff und van Dorp. Ann. d. Chemie (1880) **204**. 84. 115.
König. Ann. d. Chemie. (1906) **347**. 143. Siehe auch Rabe. Ann. d. Chem. (1906) **350**. 180.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1895) **28**. 2280 und (1900) **33**. 1167.

[3]) Siehe auch Fussnote bei Lipp. Ann. d. Chem. (1897) **294**. 150.

[4]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1898) **31**. 1522.

[5]) „ „ „ „ „ (1900) **33**. 2834.

1901 macht Vorländer[1]) in der Abhandlung „Ueber die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen", den Versuch, das ungleiche Verhalten des Stickstoffs in verschiedenen Verbindungen zu Permanganat theoretisch zu erklären; aber die Auseinandersetzungen des Verfassers sind nicht genügend überzeugend und nicht genügend konsequent, auch stehen sie im Widerspruch mit einigen experimentellen Tatsachen (Ammoniak, Anilin, Azobenzol, Glykokoll etc.).

Trillat[2]) studierte die Oxydation der Amine, die sie, mit Wasserdampf über eine glühende Platinspirale geleitet, erleiden. Dabei zerlegen sich die Amine in Alkyl und Ammoniak, die oxydiert werden. Die tertiären Amine lassen sich schwieriger spalten und oxydieren, als sekundäre und primäre Amine.

Etwa zur gleichen Zeit wurden interessante Untersuchungen von Bamberger[3]) veröffentlicht. Er schlägt vor, die Derivate des Ammoniaks (Amine) mit Sulfomonopersäure („Carosche Säure" H_2SO_5) zu oxydieren, wobei sich die primären, sekundären und tertiären Amine verschieden verhalten.

Diese Methode ist hauptsächlich anwendbar für die primären Amine, speziell für die Bestimmung des Grades der Substitution an dem Kohlenstoffatom, das mit dem Stickstoff verbunden ist. Bei der primären Substitution bildet sich als Endprodukt Hydroxamsäure R C (ON) : NOH, bei sekundärer Substitution — Ketoxime (R) (R_1) C : NOH und bei der tertiären — Nitroderivate (R) (R_1) (R_2) C.NO_2. Aber dieser Methode kann man kaum eine grössere Bedeutung zuschreiben. Wenn Bamberger auch einer seiner Abhandlungen den Titel: „Sulfomonopersäure als Mittel zur Strukturbestimmung bei Aminen" gibt, so sagt er doch selbst im Text, dass die Frage nur

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1901) **34**. 1637.

[2]) Jahresb. f. Chem. 1903. 225.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1902) **35**. 4293, 4299; (1003) **36**. 685, 701, 740.

die Bestimmung des Grades der Hydrierung (resp. der Substitution) des Kohlenstoffatoms, welches mit Stickstoff verbunden ist, betrifft. Und auch in diesem speziellen Falle ist die Entscheidung, wie er selbst zugibt, nicht immer unzweifelhaft.

Auch der Vorschlag [1]), Amine mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren, hat für die Feststellung ihrer Konstitution keine grosse Bedeutung. Die verschiedenen Amine verhalten sich zwar zu dem Reagens ungleich: Die primären werden überhaupt nicht oxydiert; die sekundären werden in Dyalkylhydroxylamine $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!N.OH$. übergeführt, die sich noch mit Halogenalkylen vereinigen können; die tertiären Amine bilden Trialkylaminoxyde $\begin{matrix}R\\R_1\\R_2\end{matrix}\!\!\rightarrow\!N=O$ (analog der Triphosphinoxyde), die fähig sind, sich mit Halogenwasserstoff zu vereinigen, indem sie Salze des Ammoniumstypus bilden. Allein man muss bei der Ausführung des Versuches die erhaltenen Produkte der weiteren Untersuchung unterwerfen, um ihren Charakter näher festzustellen.

Einige Bedeutung hat, mindestens für die ungesättigten Amine, die von Harries [2]) und seinen Schülern ausgearbeitete Methode der Oxydation der ungesättigten Verbindungen mit Ozon. Die ungesättigten Verbindungen liefern anfangs Ozonide, die mit Wasser an der Stelle der früheren doppelten Bindung zerfallen, indem sie Wasserstoffsuperoxyd und Aldehyde oder Ketone bilden. Diese Methode wurde von Harries und Reichard [3]) für Allylamin (vorläufig das einzige Amin, das von ihnen untersucht wurde) mit sehr befriedigendem Erfolg angewandt.

---

[1]) Dunstan, Goulding. Jahresber. für Chem. 1899. 1322. Mamlock, Wolffenstein. Ber. d. D. Chem. Ges. (1900) **33**. 159; (1901) **34**. 2499.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1903) **30**. 1933. Annal. d. Chem. (1905) **343**. 311.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1904) **37**. 612.

Seit den achtziger Jahren ist durch die Arbeiten von Baeyer[1]), Fittig[1]), Saytzeff[1]) und hauptsächlich durch diejenigen von G. Wagner[2]) die Methodik der langsamen und stufenweisen Oxydation mit übermangansauren Salzen gänzlich ausgearbeitet. Auch klärt sich der Mechanismus des Oxydationsprozesses sowohl bei ungesättigten wie bei gesättigten Verbindungen auf. Seit dieser Zeit wurde das Permanganat in schwacher, neutraler Lösung zum herrschenden und unersetzbaren Mittel zur Feststellung der Konstitution von Kohlenstoffverbindungen (Hydrophthalsäuren, Terpene und ihre Derivate, von den zahllosen gesättigten und ungesättigten Verbindungen der Fettreihe abgesehen).

Aber dieses Reagens ist, wie schon erwähnt, in seiner gegenwärtig üblichen Form für die Derivate des hydrierten Stickstoffs durchaus nicht verwendbar.

Erst im Jahre 1903 gelang es mir, einen Weg aufzufinden, um den hydrierten Stickstoff der primären, sekundären Amine und ähnlichen Verbindungen aus der Reaktionssphäre der Oxydation auszuschalten. Damit haben wir jetzt die Möglichkeit die Methode und die Regeln der Oxydation mit übermangansauren Salzen für gesättigte und ungesättigte Verbindungen auch auf stickstoffhaltige Verbindungen auszudehnen.

Ich habe darüber bereits eine vorläufige Mitteilung[3]) veröffentlicht.

Die ausführlichere Beschreibung meiner Beobachtungen ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

---

[1]) l. c. (Seite 45).

[2]) G. Wagner. Ausser den russischen Arbeiten und der ersten diese Frage betreffenden deutschen Abhandlung (l. c.) siehe auch Ber. d. D. Chem. Ges. (1888) **21**. 3343, 3347, 3356, 182c.; (1890) **23**. 2307; (1891) **24**. 1682, 2187, 3488; ferner Journ. f. pr. Chem. 1891) **44**. 257—312 u. ff.

[3]) Ginzberg. Ber. d. D. Chem. Ges. (1903) **36**. 2703; Journ. d. Russ. Chem. Ges. **35**. 623.

Experimenteller Teil.

I.

Das Verhalten der Amine und ähnlicher Derivate der Stickstoff-Wasserstoffverbindungen zum übermangansauren Kali.

Aus den vorstehenden Literaturangaben über die Oxydation von Ammoniak-Derivaten ist zu ersehen, dass besonders dann, wenn als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat angewandt wurde, die Reaktion nicht nach den Regeln[1]) der gewöhnlichen Oxydation gesättigter und ungesättigter Kohlenstoff-Verbindungen ausgeführt und keine Versuche gemacht wurden, um den Stickstoff vor der Oxydation zu schützen. Ausserdem waren die Substanzen, die man der Oxydation unterwarf, zufällig, unsystematisch gewählt, weshalb es schwer war, ein richtiges Bild von dem Verhalten der verschiedenen Klassen von Derivaten des Ammoniaks zum übermangansauren Kali zu bekommen.

Um das Verhalten stickstoffhaltiger gesättigter und ungesättigter Verbindungen in dieser Hinsicht aufzuklären, unterwarf ich folgende in der Tabelle angeführten einundfünfzig Vertreter verschiedener Klassen von Derivaten der Stickstoff-Wasserstoffverbindungen, die keine Aethylenbindungen enthalten, der Prüfung auf ihr Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur zu einer 1-prozentigen wässerigen Lösung von übermangansaurem Kalium. Ausserdem wurden noch folgende drei kohlenstofffreie Stickstoffverbindungen der Prüfung unterworfen: Ammoniak, Hydroxylamin und Hydrazin.

---

[1]) Von G. Wagner, A. Baeyer, R. Fittig und anderen l. c.

Namen der Substanzen	Formel	Verhalten zu einer 1%-igen Lösung von K Mn O_4
1. Ammoniak	NH_3	Eine Oxydation konnte auch nach 2 Stunden nicht wahrgenommen werden.
2. Hydroxylamin	NH_2OH	Das Permanganat wurde sofort entfärbt, unter gleichzeitiger Gasentw.
3. Hydrazin	$H_2N.NH_2$	Wie bei Hydroxylamin.
Fettreihe		
4. Methylamin	$CH_3.NH_2$	Die Oxydation ging ziemlich schnell, aber nicht momentan vor sich.
5. Dimethylamin	$(CH_3)_2NH$	Oxydat. momentan.
6. Trimethylamin	$(CH_3)_3N$	„ ziemlich schnell, aber nicht momentan.
7. Aethylamin	$C_2H_5.NH_2$	Oxydat. ziemlich leicht.
8. Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	„ leicht.
9. Triäthylamin	$(C_2H_5)_3N$	„ „
10. n-Propylamin	$CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$	„ „ aber nicht momentan.
11. Tri-n-propylamin	$(CH_3.CH_2.CH_2)_3N$	Oxydat. momentan.
12. Isobutylamin	$(CH_3)_2CH.CH_2.NH_2$	„ leicht, aber nicht momentan.
13. Diisobutylamin	$[(CH_3)_2CH.CH_2]_2NH$	Oxydat. leicht.
14. Aethylendiamin	$H_2N.CH_2.CH_2.NH_2$	„ leicht, aber nicht momentan.
15. Aminoessigsäure	$H_2N.CH_2.COOH$	Auch nach 2 Stunden fast keine Oxydation.
16. Acetamid	$CH_3CO.NH_2$	Auch nach 2 Stunden keine Oxydation.
17. Carbamid	$H_2N.CO.NH_2$	Auch nach 2 Stunden keine Oxydation.
Aromatische Reihe.		
18. Phenylamin	$C_6H_5.NH_2$	Oxydation momentan
19. Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	„ „
20. Methylphenylamin	$C_6H_5.NH.CH_3$	„ „
21. Dimethylphenylamin	$C_6H_5.N(CH_3)_2$	„ „
22. Aethylphenylamin	$C_6H_5.NH.C_2H_5$	„ „
23. Diäthylphenylamin	$C_6H_5.N(C_2H_5)_2$	„ „
24. Phenylbenzylamin	$C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$	„ „
25. Dibenzylamin	$(C_6H_5.CH_2)_2NH$	„ leicht, aber nicht momentan.
26. Tribenzylamin	$(C_6H_5.CH_2)_3N$	Auch nach 2 Stunden keine Oxydation.
27. o-Toluidin	$CH_3.C_6H_4.NH_2$	Oxydation momentan.
28. m- „	„	„ „
29. p- „	„	„ „

Namen der Substanzen	Formel	Verhalten zu einer 1%-igen Lösung von K MnO_4
30. m-Xylidin (hauptsächlich 1-Amino-2, 4-dimethylbenzol)	$(CH_3)_2C_6H_3 . NH_2$	Oxydation leicht.
31. m-Phenylendiamin	$H_2N . C_6H_4 . NH_2$	„ momentan.
32. o-Aminophenol	$HO . C_6H_4 . NH_2$	„ leicht, aber nicht momentan.
33. m- „	„	Oxydation leicht.
34. p- „	„	„ momentan.
35. p-Phenetidin	$C_2H_5O . C_6H_4 . NH_2$	„ leicht.
36. Acetphenetidid	$C_2H_5O . C_6H_4 . NH . COCH_3$	„ sehr langsam.
37. Glykokollphenetidid	$C_2H_5O . C_6H_4 . NH . COCH_2NH_2$	„ ziemlich leicht.
38. α-Naphtylamin	$C_{10}H_7 . NH_2$	Oxydat. momentan.
39. β- „	„	„ leicht, aber langsamer als bei der α-Verbindung.
40. Tetrahydronaphtylamin	$C_{10}H_{11} . NH_2$	Oxydation leicht.
41. Benzidin	$H_2N . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$	In wässeriger Lösung sehr langsam, in Essigester [1]) momentan.
42. Benzamid	$C_6H_5CO . NH_2$	Keine Oxydation, auch beim Kochen nicht.
Heterocyklische Reihe		
43. Piperazin	$HN(CH_2 . CH_2)_2NH$	Oxydat. leicht, aber nicht momentan.
44. Piperidin	$(CH_2)_5NH$	Oxydation leicht.
45. Tetrahydrochinolin	$C_6H_4(CH_2)_3NH$	„ „
46. Pyridin	$(CH)_5N$	Auch nach 2 Stunden keine Oxydation.
47. Chinolin	$C_6H_4(CH)_3N$	Oxydation leicht, aber nicht momentan.
48. Isochinolin	„	Oxydation leicht, aber nicht momentan.
Diamido- und Diimido-Derivate.		
49. Phenylhydrazin	$C_6H_5 . NH . NH_2$	Oxydation momentan.
50. Hydrazobenzol	$C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5$	In wässeriger Lösung sehr langsam, in Essigester [1]) momentan.
51. Azobenzol	$C_6H_5 . N = N . C_6H_5$	In wässeriger Lösung nicht, in Essigester momentan.
52. Aminoazobenzol	$C_6H_5 . N : N . C_6H_4NH_2$	Wie bei Hydrazobenzol.
53. Diazoaminobenzol	$C_6H_5 . N : N . NH . C_6H_5$	„ „ „
54. Azoxybenzol	$C_6H_5N \diagup \overset{O}{—} \diagdown N . C_6H_5$	Keine Oxydation, sogar in Essigester [1]) keine, auch nach 2 Stunden nicht.

[1]) Die Anwendung von Aethylacetat als Lösungsmittel bei der Oxydadon wird weiter im Text näher beschrieben werden.

Aus der Tabelle sehen wir, dass nur Ammoniak, Aminoessigsäure, Acetamid, Carbamid, Tribenzylamin, Acetphenetidid, Benzamid, Pyridin und Azoxybenzol durch die 1%-ige Lösung des übermangansauren Kalis nicht oder nur sehr langsam oxydiert werden. Die übrigen Verbindungen werden mehr oder weniger leicht oxydiert, in den meisten Fällen entfärben sie die Lösung des Permanganats, ähnlich den ungesättigten Verbindungen, obwohl in ihnen keine Aethylenbindungen enthalten sind. In den selteneren Fällen geschieht die Entfärbung nicht sogleich, sondern erst allmählich, tritt aber nie später als nach 2—10 Minuten ein.

Die wässerige Lösung des übermangansauren Salzes wird auch durch Benzidin, Hydrazobenzol, Azobenzol, Aminoazobenzol und Diazoaminobenzol entweder gar nicht oder nur sehr langsam entfärbt, aber das erklärt sich durch die Unlöslichkeit dieser Verbindungen im Wasser; wenn das Wasser nämlich durch ein anderes Lösungsmittel ersetzt wird, in dem die betreffenden Verbindungen und das übermangansaure Salz löslich sind, z. B. Essigsäureäthylester (siehe S. 64), so tritt die Oxydation momentan ein.

Daher kann das Kaliumpermanganat unter den üblichen experimentellen Bedingungen nicht zur Feststellung einer Aethylenbindung bei Aminen und ähnlichen Körpern verwendet werden. Ausserdem ist es bei der Oxydation mit übermangansausen Salzen in diesen Fällen weder möglich, die Menge des zu verbrauchenden Sauerstoffs zu berechnen, noch die Oxydation quantitativ durchzuführen oder sie in der Weise verlaufen zu lassen, dass man sie in einem gewünschten Stadium festhalten könnte.

Die erhaltenen Resultate machten es überflüssig, die ungesättigten Amine auf ihr Verhalten zu übermangansauren Salzen zu prüfen, da sie sich augenscheinlich sofort oxydieren würden, ohne experimentell verwertbare Hinweise zu liefern.

Hätte man die Möglichkeit, den Stickstoff so zu fixieren, dass er unter den gebräuchlichen Bedingungen von dem Oxydationsmittel nicht angegriffen würde, so würde die Strukturbestimmung von stickstoffhaltigen Kohlenstoff-Verbindungen ganz wesentlich erleichtert werden.

Auf Grund der im folgenden Kapitel beschriebenen Versuche glaube ich, dass es mir gelungen ist, die Anwendung der Permanganatmethode auf die Derivate des hydrierten Stickstoffes zu ermöglichen.

II.

Die Fixierung des Stickstoffs und die Bedingungen für die Oxydation der erhaltenen Verbindungen.

Beim Vergleiche der Verbindungen, die sich unter den im vorigen Kapitel angegebenen Bedingungen nicht oxydieren liessen, hielt ich es für wahrscheinlich, dass sich der Stickstoff nicht leicht oxydieren lassen würde, wenn man ihn mit einem acidifizierenden Rest verkettete, der sich seinerseits nicht oxydierbar wäre. Nach vielen Versuchen (mit verschiedenen Haloidderivaten der Essigsäure, Acetylchlorid, Benzylchlorid, Benzoylchlorid, Nitrobenzoylchlorid u. a.) nahm ich endlich das Chlorid der Benzolsulfosäure. Wie Romburgh[1]), O. Hinsberg[2]), B. Solonina[3]) und andere gezeigt haben, tritt Benzosulfochlorid mit primären und sekundären Aminen und anderen Derivaten des hydrierten Stickstoffes leicht in Wechselwirkung unter Bildung substituierter Amide der Benzolsulfosäure.

Wie meine Untersuchungen bisher gezeigt haben, sind alle auf diesem Wege von mir erhaltenen gesättigten, aromatischen und hydrocyclischen Sulfamide ohne Ausnahme, im Gegensatz zu den entsprechenden Aminen,

---

[1]) Rec. d. trav. chim. d. pays-bas **3**, 7 (1884).

[2]) Berichte d. D. Ch. Ges. **23**, 2962 (1890); Ann. d. Chem. **265**, 178 (1891).

[3]) Journ. der Russ. phys.-chem. Gesell. **29**, 404 (1897); **31**, 460 (1899).

von denen man ausgegangen ist, ebenso beständig in ihrem Verhalten zu Permanganaten wie die gesättigten aromatischen und hydrierten cyclischen Kohlenstoff-Verbindungen.

Die Amide wurden aus den kostbareren Aminen nach dem Verfahren von O. Hinsberg (l. c.) mit wässerigem Alkali und einem Ueberschuss von Benzolsulfochlorid erhalten, aus den billigeren Aminen durch Zusammengiessen von 2,5 Mol.-Gew. einer ätherischen Lösung des Amins und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Aether; hierbei fällt das in Aether unlösliche Salz des Amins aus, während das entstandene substituierte Amid und der Ueberschuss des Amins in Lösung bleibt. Das Amin lässt sich der ätherischen Lösung durch Schütteln mit schwacher Salzsäure entziehen, und beim Abdampfen des Aethers bleibt als krystallinische Masse, manchmal erst als Oel, das substituierte Amid zurück.

Auf diesem Wege wurde eine Reihe von bereits bekannten Benzosulfamiden gewonnen. Die erhaltenen Amide sind meist schön krystallisiert und sind jetzt für die krystallographische Untersuchung bestimmt worden, die bei einer Serie von Substanzen, welche ihre Zusammensetzung nach und nach ändern, ein gewisses Interesse bietet. Die letztere Untersuchung ist noch nicht beendet.

Es wurden folgende Amide erhalten:

Aus Methylamin . . .	$CH_3NH.SO_2C_6H_5$	Smp.	30—31° [1]
„ Dimethylamin . .	$(CH_3)_2N.SO_2C_6H_5$	„	47—48° [2]
„ Aethylamin . . .	$C_2H_5NH.SO_2C_6H_5$	„	57—58° [3]
„ Diaethylamin . .	$(C_2H_5)_2N.SO_2C_6H_5$	„	42—43° [4]
„ Diisobutylamin . .	$(C_4H_9)_2N.SO_2C_6H_5$	„	55—56° [5]
„ Phenylamin . . .	$C_6H_5NH.SO_2C_6H_5$	„	108,5—109° [6]

[1]) Benzolsulfomethylamid war bisher nur als Oel bekannt (Romburgh, Rec. trav. chim. **3**, 16; Solonina, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 645), doch krystallisiert es gut bei starker Abkühlung und vollständiger Abwesenheit von Aether.

[2]) Romburgh, l. c. **3**, 8.

[3]) „ Ibid. **3**, 13.

[4]) „ Ibid. **3**, 11.

[5]) Solonina, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 451.

[6]) Biffi, Ann. d. Chem. und Pharm. **91**, 107.

Aus	Methylphenylamin	$C_6H_5(CH_3)N.SO_2C_6H_5$	Smp. 77,5—78° [1]
„	Aethylphenylamin	$C_6H_5(C_2H_5)N.SO_2C_6H_5$	„ Oel [2]
„	Diphenylamin . .	$(C_6H_5)_2N.SO_2C_6H_5$	„ 122—123° [3]
„	Piperidin	$C_5H_{10}N.SO_2C_6H_5$	„ 92—93° [4]
„	Tetrahydrochinolin	$C_6H_4(CH_3)_3N.SO_2C_6H_5$	„ 54—55° [5]

Alle diese Amide reduzieren, wie schon oben erwähnt, eine wässerige Lösung von Permanganaten nicht.

Bei der Darstellung von Amiden auf diesem Wege und bei ihrer Kontrolle und derjenigen ihrer Nebenprodukte wurde bemerkt, dass das beim Mischen ätherischer Lösungen von Benzolsulfochlorid und Piperidin sich ausscheidende chlorwasserstoffsaure Piperidin nach der Reinigung nicht bei 237°, wie es in Beilsteins Handbuch und an anderen Orten angegeben ist, sondern bei 242—243° schmolz. Das für den Vergleich aus dem frisch destillierten Piperidin erhaltene Salz schmilzt auch nach sorgfältiger Reinigung bei 242° (die Thermometer wurden kontrolliert).

Dieser im Vergleich zu dem reinen Piperidin (Smp. —17°, Sdp. 105°) unerwartet hohe Schmelzpunkt des salzsauren Salzes gab Anlass zur Kontrolle der Molekulargrösse des Salzes. Nach der Methode von Raoult-Beckmann in Phenol als Lösungsmittel wurde bei 4 Versuchen im Mittel 127,2 erhalten, welcher Wert dem theoretischen (121,3) sehr nahe kommt.

Verwendet wurde die Formel:

$$M = \frac{K \cdot 100 \cdot p}{L \cdot c}$$

$$M = \frac{72 \cdot 100 \cdot 0{,}276}{17{,}35 \cdot 0{,}9} = 127{,}2$$

$C_5H_{10}NH.HCl = 121{,}3$

M = Molekulargewicht
K = Konstante (Molekulardepression für Phenol = 72)
p = Gewicht d. Substanz = 0,276
L = Menge des Lösungsmittels = 17,35
c = beobachtete Gefrierpunkterniedrigung = 0,90°.

---

[1]) Beckmann, Fellbath, Ann. d. Chem. **273**, 23.
[2]) Ginzberg, Ber. d. D. Ch. Ges. **36**, 2706.
[3]) Wallach, Ann. d. Chem. **214**, 220.
[4]) Schotten, Schlömann, Ber. d. D. Ch. Ges. **24**. 3689
[5]) „ „ Ibid.

Die erhaltenen Amide wurden auf ihr Verhalten bei der Oxydation unter verschiedenen Bedingungen geprüft.

Als Oxydationsmittel wurden verwendet Kaliumpermanganat, Baryum- und Magnesium-Permanganat (Letzteres soll ein ganz neutrales Oxydationsmedium geben, zum Unterschied von den beiden Ersten, bei denen die Lösung alkalisch wird). Besondere Vorteile der beiden letzten Salze, dem ersten gegenüber, habe ich indessen nicht feststellen können. Die erhaltenen Amide sind meist in Wasser nicht löslich, das hindert indessen die Reaktion nicht, wenn man sie mit Wasser sorgfältig verreibt oder ein nicht oxydierbares Lösungsmittel hinzugibt[1]).

Bei dieser Gelegenheit habe ich eine Beobachtung gemacht, die es ermöglicht, auch in Wasser vollkommen unlösliche Amide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Es stellte sich nämlich heraus, dass übermangansaure Salze, z. B. das Kaliumsalz, welches in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist oder sie oxydiert, sich in Essigsaureäthylester auflösen, wenn man zu den in diesen hineingeworfenen Krystallen einen merklichen Ueberschuss von Wasser gibt. Eine solche Lösung von dunkelvioletter Farbe enthält z. B. 1,5 Teile Salz auf 1000 Teile Lösungsmittel (gesättigte Lösung 1,6 für $KMnO_4$; 3,7 für $Ba(MnO_4)_2$). Im Verlaufe von einigen Tagen oxydiert sich das Lösungsmittel fast garnicht und behält seine Farbe. (Es ist gut, den Ester vorher mit Magnesiumoxyd auszuschütteln).

Die substituierten Amide der Benzolsulfosäure sind in Essigester löslich; wenn man die Reaktion in dieser Lösung ausführt, lässt sich leicht die Oxydierbarkeit oder Nichtoxydierbarkeit der Substanz durch Permanganat

---

[1]) Die Benzolsulfamide der primären Amine sind fast alle in wässerigem Alkali löslich, doch sind diese Lösungen zur Orientierungsprobe nicht zu empfehlen, da sie das Permanganat leicht unter Grünfärbung zu Manganat reduzieren und bei dieser Reduktionsstufe selbst bei Anwesenheit von Aethylenbindungen (Allylaminderivat) lange verharren.

feststellen, die Reaktion verläuft langsamer als in Wasser, die Entfärbung tritt erst in einigen Minuten ein; bei nicht oxydierbaren Substanzen wird auch nach einigen Stunden keine Aenderung der Farbe sichtbar[1]).

Auf diesem Wege wurden in parallelen Reihen die reinen, oben erwähnten Amine und ihre Benzolsulfoderivate untersucht; das Ergebnis war das gleiche wie in wässeriger Lösung; nur entfärbten die Amine die Lösung nicht so schnell wie dort, erst nach 2—15 Minuten; die Sulfoderivate änderten die Lösungsfarbe aber nach Stunden, einige selbst nach Tagen, nicht (Dimethylamid und Diäthylamid).

Auf diese Weise kann man mithin auch in Wasser unlösliche Substanzen leicht auf ihren ungesättigten Charakter prüfen[2]), denn sie lösen sich fast stets in Essigester auf. Besonders bequem ist dieses Verfahren, weil es nur einige Centigramme Substanz erfordert.

Es ist also möglich den Stickstoff von der Einwirkung des Permanganats zu schützen.

Die gesättigten Amine und ihre Benzolsulfosäure-Derivate verhalten sich folglich den übermangansauren Salzen gegenüber wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe und andern Verbindungen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit wurden in Lösung von Essigester untersucht Aethylalkohol, Aethyläther, käufliches Aceton und andere Lösungsmittel; alle reduzieren langsam, aber deutlich das Permanganat; von ungesättigten Verbindungen reduzierte Allylalkohol sehr rasch. Vor 2 Jahren zeigte Sachs (Ber. d. D. Ch. Ges. **34**, 497, 498 (1901), dass Kaliumpermanganat mit völlig reinem und trockenem Aceton beständige Lösungen, die zur Oxydation gebraucht werden können, gibt. Aceton wird aber vollkommen trocken verwendet — es ist also kein Wasser vorhanden, dessen Anwesenheit, wie bekannt, das Schema der Permanganatoxydation bedingt. Bei Anwesenheit von Wasser muss die Oxydation in anderem Sinne verlaufen, was die Versuche von Sachs auch gezeigt haben.

[2]) Natürlich auch die Oxydationsfähigkeit von gesättigten Verbindungen; vergl. Anm. 1.

Somit ist die Möglichkeit gegeben, mindestens auf die primären und sekundären Amine und die ihnen ähnlichen Verbindungen diejenigen Methoden zur Bestimmung der Konstitution anzuwenden, die auf einer langsamen und stufenweisen Oxydation der Verbindungen mit übermangansauren Salzen beruhen.

Zur endgültigen Bestätigung der auszuarbeitenden Methode blieb noch festzustellen, dass irgend ein ungesättigtes Amin sich unter denselben Bedingungen anders und zwar wie jede andere ungesättigte Verbindung zu den übermangansauren Salzen verhält.

Für den Versuch wurde das aus Senföl erhaltene Allylamin $C_3H_5NH_2$ verwendet, welches in das Benzosulfosäureamid übergeführt und nun auf sein Verhalten zu übermangansaurem Salz geprüft wurde. Das Ergebnis bestätigte die Voraussetzung völlig. Seine Benzolsulfoverbindung, Schmp. 40,5—41° (Solonina l. c. gibt 39—40° an), entfärbt Kaliumpermanganat auch bei sorgfältigster Kühlung sofort.

Wenn man z. B. $1^1/_3$ Atom Sauerstoff auf eine Aethylenbindung verwendet, so ist, wie eine ganze Reihe von Versuchen gezeigt hat, die Lösung oder der Schaum, der sich beim Schütteln bildet, deutlich rosa gefärbt.

Auf diese Weise ist es möglich die Anwesenheit, sowie auch die Anzahl der Aethylenbindungen in Aminen zu bestimmen.

War einmal die Methode ausgearbeitet, so blieb nur übrig, sie bei ungesättigten Aminen, deren Konstitution noch nicht mit Sicherheit bekannt war, anzuwenden, um deren Bau festzustellen.

Solche Körper waren z. B. Allylamin und Isoallylamin. In der nächsten Abteilung wird die Aufklärung ihrer Konstitution besprochen werden [1]).

---

[1]) Bei der Bearbeitung des experimentellen Teiles dieses Kapitels haben mir meine Schülerinnen, die Studentinnen des med. Frauen-Institutes zu St. Petersburg Frl. B. Abramowa, S. Woynarowskaja und E. Naumowa († 1904) geholfen, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle besten Dank sage.

II.

Die Bestimmung der Konstitution des Allylamins.

Geschichtlicher Teil.

Literaturangaben über die Konstitution des Allylamins und des Isoallylamins.

Das Allylamin (3-Amino-Propen) wurde zuerst 1856 von Hofmann und Cahours[1]) bei der Einwirkung starker Kalilauge auf Allylcyanat, oder von Ammoniak auf Allyljodid erhalten. Aber auf beiden Wegen wurde es nicht so rein gewonnen, dass es näher charakterisiert hätte werden können; man musste sich mit der Analyse des Platinsalzes begnügen.

In genügend reinem Zustande wurde es erst einige Jahre später von Oeser[2]) erhalten, indem er Senföl mit Zinkstaub und Salzsäure mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. Das Produkt besass den Siedepunkt 58° C. und das spezifische Gewicht 0,864 bei 15° C. Es wurden auch befriedigende Analysen des Amins selbst und seines Platinsalzes ausgeführt.

Drei Jahre später macht Hofmann[3]) in der Abhandlung „Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren des Schwefelcyanwasserstoffäther" auf die leichte Bildung und die bequeme Gewinnung von Allylamin beim Vermischen des gewöhnlichen Senföls mit starker Schwefelsäure aufmerksam.

---

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. (1857) **102**. 301. Siehe auch Annal. **100**. 355. (1856).

[2]) Ibid. (1865) **134**. 7.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1868) **1**. 182.

Die nächste Publikation über Allylamin stammt von Rinne[1]), der nur die Bequemlichkeit der Darstellung nach der Methode von Hofmann bestätigt und vorschlägt, die starke Schwefelsäure, sobald Erwärmung eintritt, abzukühlen. Gleichzeitig bestätigt er auch die Richtigkeit des von Oeser festgestellten Siedepunktes.

1884 stellte Andreasch[2]) Allylamin nach der Methode von Hofmann dar und beschrieb ausführlich das schwefelsaure Salz.

Zwei Jahre darauf erwähnt Ostwald[3]) das Allylamin in seiner Abhandlung „Die elektrische Leitfähigkeit der Basen". Dabei macht er die interessante Bemerkung, dass „Allylamin hat nahe dieselbe Leitfähigkeit, wie doppelt so verdünntes Ammoniak. Es ist daraus zu schliessen, dass das Radikal C_3H_5 nahezu neutral ist, während die radikale C_nH_{2n+1} unzweifelhaft basischen Charakter haben".

Im selben Jahre erschien die Arbeit von Schiff[4]), in der er physikalische Konstanten für viele sorgfältig gereinigte Verbindungen angibt, wobei er für Allylamin den Siedepunkt 56—56,5° C. bei 756,2 mm Druck und das spezifische Gewicht $d\frac{56}{4} = 0{,}7260$ feststellt.

Die nächste Arbeit, in der das Allylamin berührt wird, wurde erst 7 Jahre später von Percy Kay[5]) publiziert. Er erhielt beim Erwärmen von Allylsenföl mit verschiedenen Säuren glatt die entsprechenden Allylamide, die er dann genau untersuchte. Diese Allylamide zerfallen beim Erwärmen mit Alkali verhältnismässig leicht in Säuren und Allylamin. Leider sagt der Verfasser aber nichts über die Ausbeuten und erwähnt nirgends, ob diese Methode zur Darstellung des Allylamins und anderer Amine in reinem Zustande geeignet ist.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. (1873) **168**. 262.
[2]) Monatsh. f. Chem. (1884) **5**. 35.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie (1886) (2) **33**. 362.
[4]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1886) **19**. 565.
[5]) Ibid. (1893) **26**. 2848.

Weiter folgt die Arbeit von Bredig[1]), der für Allylamin die Affinitätsgrösse K = 0,0057 feststellt, die etwa um 8 Mal kleiner ist, als diejenige des Propylamins (K = 0,047).

Ein Jahr später erschien die Abhandlung von Brühl[2]), in der er den Stickstoff das „Element der Zukunft" nennt und das Refraktions-Aequivalent desselben bestimmt. Er untersucht die sorgfältig gereinigten Amine, Oxime, Nitrile, die Nitroderivate und eine ganze Reihe anderer Stickstoffderivate und ermittelt dabei für das Allylamin (die Reinheit des Präparates — 99,74%) nochmals den Siedepunkt und das spezifische Gewicht, ersterer liegt unter 749 mm Druck bei + 53,5°, C., letzteres ist $d \frac{20}{4} = 0{,}7631$.

Im selben Jahre bestimmte Menschutkin[3]) die Bildungsgeschwindigkeit der Amine und führte die Wirkung von Allylamin und Aethylbromid aufeinander an. Dabei fand er, dass die doppelte Bindung eine bedeutende, die Schnelligkeit der Reaktion vermindernde Wirkung ausübt (S. auch Jahresb. für Chemie 1898. 1543).

Ferner wird Allylamin noch in einer Reihe von Arbeiten[4]) erwähnt, die ohne etwas Bedeutendes zu seiner Kenntnis beizutragen, es als Ausgangsmaterial für die Darstellung von weiteren Verbindungen oder zu erforderlichen Beobachtungen gebrauchen.

---

[1]) Z. f. phys. Chem. (1894) **13**. 305.
[2]) Ibid. (1895) **16**. 193.
[3]) Ibid. (1895) **17**. 217.
[4]) Henry. Ber. d. D. Chem. Ges. (1875) **8**. 399; Smolka. Monatsh. f. Chem. (1887) 8. 379; Bono (1887) Jahresb. d. Chem. 797; Piutti. Jahresb. d. Chem. (1888. 1818; Goldschmidt und Bodl. Ber. d. D. Chem. Ges. (1889) **22**. 941; Paal. Ber. d D. Chem. Ges. (1889) **22**. 3076; Colson. Jahresb. d. Chem. (1891) 172 (Bestimmung der Ausflussgeschwindigkeit); Guareschi. Jahresb. d. Ch. (1891) 662 (Fällung durch Kaliumsulfocyanplatinat); Elkeles. Ann. d. Chemie (1892) **271**. 22; Askenasy und V. Meyer. Ber. d. D. Chem. Ges. (1892) **25**. 1706; Gabriel und Hirsch. Ber. d. D. Ch. G. (1896) **29**. 2747; Solonina. Jahresb. d. Chemie. (1898) 1385.

Im Jahre 1897 schlagen Gabriel und Eschenbach[1]) eine verbesserte Methode zur Darstellung von Allylamin vor. Sie empfehlen, Senföl mit 20-prozentiger Salzsäure unter Rückfluss bis zur vollständigen Lösung zu kochen und das gebildete Amin mit Alkali abzuscheiden. Man erhält sofort ein ziemlich reines Produkt, das bei 55—58° siedet und dessen Ausbeute 76% der theoretischen erreicht.

Im selben Jahre wurde von Delépine[2]) eine neue Methode zur Darstellung von Aminen beschrieben: Er vereinigt Hexamethylentetramin und Alkylhalogenide miteinander und zersetzt die erhaltene Verbindung durch Destillation mit Alkohol und Salzsäure. So kann Allylamin in einer Ausbeute von 65% der berechneten gewonnen werden.

In diesem Zustande befand sich die Frage über Allylamin bis zum Jahre 1903[3]).

Wie aus den Literaturangaben zu ersehen ist, bestätigten viele Arbeiten, dass Allylamin eine ungesättigte Verbindung sei; aber nie wurde der Versuch gemacht, die Lage der doppelten Bindung in der Strukturformel des Amins festzustellen, d. h. die Wahl zwischen der Formel des Allylamins und des Isoallylamins:

$CH_2:CH.CH_2.NH_2$ und $CH_3.CH:CH.NH_2$

zu treffen. Für die Formel $CH_2:CH.CH_2.NH_2$ sprach die Bildung des Amins aus Senföl (Allylisosulfocyanat) wie auch seine Darstellung bei der Einwirkung von Allyljodid auf Ammoniak.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1897). **30**. 1125.

[2]) Bull. d. l. soc. chim. (1897) (3) **17**. 294.

[3]) Im Jahre 1903 bestimmten Potozki und Gwosdow, Chem. Zentr. (1903) II. 339, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Amiden aus Aminen und Essigsäure. Unter anderen Aminen benutzten sie auch Allylamin. Ferner erhielten Simon und Conduché, Ch. Ztrbl. (1907) II. 1788, ein Kondensationsprodukt aus Oxalessigester, Benzaldehyd und Allylamin. Endlich wird im Jahre 1908 Allylamin von Paal und Van-Gember, Arch. d. Pharm. **246**. 309, als Material zur Darstellung des entsprechenden Aminoacetals verwendet.

Eine weitere wichtige Stütze dieser Formel war die Entdeckung[1]) eines zweiten Amins C_3H_7N, das bei der Anlagerung und Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Allylamin erhalten wird, und dem man fast sofort die Formel des Isoallylamins $CH_3 . CH : CH . NH_2$ zuschrieb. Als besondere Bestätigung dieser Annahme diente die grosse Analogie des kurz vorher erhaltenen Amins[2]) C_2H_5N, dem man die Formel des Vinylamins $CH : CH . NH_2$ beilegte, wie auch der Umstand, dass jenes Amin (C_3H_7N) sich als fähig erwies, die Isonitrilreaktion zu liefern.

Andere Tatsachen zugunsten der einen oder der andern Konstitutionsformel existieren nicht, ebensowenig Hinweise darauf, dass bei der Bildung des Allylamins aus Allyljodid und aus Senföl keine Isomerisation eintritt, wie es z. B. bei der Reaktion zwischen Allyljodid und Cyankalium der Fall ist, wo sich ein Nitril bildet, das beim Verseifen nicht Vinylessigsäure, $CH_2 : CH . CH_2 . COOH$, sondern anormalerweise Krotonsäure, $CH_3 . CH : CH . COOH$ liefert. Ausserdem war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass beiden Aminen eine und dieselbe Konstitutionsformel zukäme, und dass sie nur Cis- trans-Stereoisomere wären:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 . C . H & \qquad & CH_3 . C . H. \\ \| & & \| \\ H_2N . C . H & & H . C . NH_2 \\ \text{Cis-} & & \text{Trans-} \end{array}$$

1899 stellten Marckwald und Howard[3]) und danach andere Forscher[4]), fest dass dem Amin C_2H_5N nicht die Formel des Vinylamins, sondern die des Aethylenimins $\begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \quad | \qquad\quad NH \\ CH_2 \diagup \end{array}$ zukommt. Gleichzeitig wurde auch

---

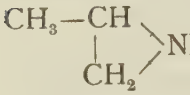
[1]) Gabriel und Hirsch. Ber. D. d. Chem. Ges. (1890) **23** 369 und (1896) **29**. 2747.

[2]) Gabriel und Stelzner. Ber. d. D. Chem. Ges. (1895) **28**. 2929.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1899) **32**. 2036.

[4]) S. Ausführliches darüber im Lehrbuch der org. Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, zweite Auflage, Band I, zweiter Teil (1909). Seite 251.

die Formel des Isoallylamins angezweifelt, und man begann ihm die Formel des C-Methylaethylenimins



als sehr wahrscheinlich zuzuschreiben.

1903 veröffentlichte ich eine vorläufige Mitteilung[1]) „Ueber Konstitutionsbestimmung bei Aminen etc.", in der ich in einer Anmerkung auf Seite 2709 darauf hinwies, dass ich schon Beobachtungen angestellt hätte, nach denen das Allylamin zweifellos die Konstitution besitze, die seiner Benennung entspricht; ferner, dass das sogenannte Isoallylamin sicher nach der cyclischen Formel des Methylaethylenimins gebaut sei.

Die nächste wichtige dem Allylamin gewidmete Arbeit wurde von Harries und Reichard[2]) publiziert. Sie handelt von der Oxydation des Allylamins zu Aminoessigsäurealdehyd nach der Methode von Harries [mit Ozon].

Wenn in meiner Abhandlung von 1903 kein Hinweis auf die experimentelle Bestätigung der Formel des Allylamins vorhanden wäre, so könnte man die Arbeit von Harries und Reichard als die erste betrachten, die die Konstitution des Allylamins experimentell begründete.

Es bleibt nur noch die Arbeit von Lemault[3]) zu erwähnen, in der für Allylamin die Bildungswärme = —2,4 Cal. und die Verbrennungswärme = 526,8 (theoretisch 523) bestimmt wurden, wie auch die Mitteilung von Henry[4]), der auf Allylamin salpetrige Säure einwirken liess und es in Allylalkohol überführte. Auch die letztere Arbeit liefert einige Tatsachen zugunsten der angegebenen Konstitution des Allylamins, wenn dieselben auch unter Vorbehalt angeführt werden, da bei dieser Reaktion Henry selbst die Erscheinung der Isomerisation beobachtete.

---

[1]) Ginzberg, Ber. d. D. Chem. Ges. (1903) **36**. 2703.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. (1904) **37**. 612.
[3]) Comp. rend. (1906) **143**. 746.
[4]) „ „ (1906) **145**. 1247.

(So liefert z. B. Propylamin einen ungesättigten Alkohol $CH_2 = COH . CH_3$, resp. Aceton).

Im Folgenden sind gleichzeitig mit den vorläufigen Beobachtungen, die mir seinerzeit die Entscheidung darüber ermöglichten, welche Formel für das Allylamin zu wählen sei (z. B. die Bildung der Krystalle des ameisensauren Bleies aus den Produkten der Oxydation des Benzolsulfallylamids), auch solche Tatsachen angeführt, welche die Struktur des Allylamins gegenwärtig ausser Zweifel stellen.

Experimenteller Teil.

I.

Die Oxydation des Benzolsulfallylamids.

Die Darstellung der Substanz. Für die Darstellung des Allylamins wurde das käufliche Senföl, welches durch Destillation gereinigt wurde, verwendet und zwar die bei 148—149° übergehende Fraktion desselben. Aus dem bei längerem Erwärmen dieser Fraktion mit einer 20-prozentigen Salzsäure und durch Ausscheidung mit Kali erhaltenen Produkt wurde das rohe Allylamin dargestellt [1]). Aus letzterem wurde durch Destillation eine bei 56—58° C. siedende Fraktion erhalten.

Dieses reine Allylamin wurde dann mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung behandelt und auf diese Weise in Benzolsulfamid übergeführt. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$C_3H_5NH_2 + C_6H_5SO_2Cl + 2\,KOH = \\ = KCl + C_6H_5SO_2NK . C_3H_5 + 2\,H_2O.$$

Man wandte gewöhnlich einen Ueberschuss von Alkali und von Benzolsulfochlorid an und die Reaktion wurde langsam und allmählich unter Abkühlung durchgeführt. Auf je 5 g Allylamin nahm man 22 g (theoretisch 15,4) Benzolsulfochlorid und 15 g (theoretisch 9,8)

[1]) Nach Gabriel. l. c. (Ber. d. D. Chem. Ges. **30**. 1125).

Aetzkali. Die ganze angewandte Menge von Allylamin wurde in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Stopfen mit Wasser (ca 50 cm^3) verdünnt und mit einer starken Kalilauge (1 : 1) und etwas Benzolsulfochlorid versetzt. Das ganze wurde unter Abkühlung unter der Wasserleitung bis zum Verschwinden des Geruches des Benzolsulfochlorides anhaltend geschüttelt. Dann wurde nochmals Benzolsulfochlorid und Kalilauge zugesetzt (die Lösung muss während der ganzen Reaktion stark alkalisch bleiben) und wie angegeben weiter verfahren, bis das ganze Benzolsulfochlorid verbraucht war. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch einige Stunden stehen gelassen. Nun wurde es mit Salzsäure angesäuert und der reichlich ausgefallene weisse Niederschlag von Benzolsulfallylamid mit Aether aufgenommen.

Das so erhaltene Produkt bildet nach dem Verdampfen des Aethers ein dickflüssiges Oel, welches nach längerem Stehen, etwa binnen 24 Stunden, krystallinisch erstarrt, durch Impfung mit einem Kryställchen von fertigem Amid aber sofort in den krystallinischen Zustand überzugehen beginnt. Es wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten, indem 5 g des Amins etwa 15—16 g des reinen Produktes liefern (theoretisch 17,3 g).

Nach einmaligem oder zweimaligem Umkrystallisieren aus Aethyläther oder aus Essigeter besitzt das Amid den Schmelzpunkt 40—41° C.

Durch qualitative Reaktion wurde im Produkt die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel, sowie die Abwesenheit von Chlor festgestellt.

Die quantitative Analyse wurde, da die Substanz schon bekannt war [1]), nur für Kohlenstoff und Wasserstoff ausgeführt. Die Verbrennung erfolgte mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale.
0,3240 g der Subs. lief. 0,6498 g CO_2 und 0,1697 g H_2O.

---

[1]) Solonina, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **31**. 640 (1899).

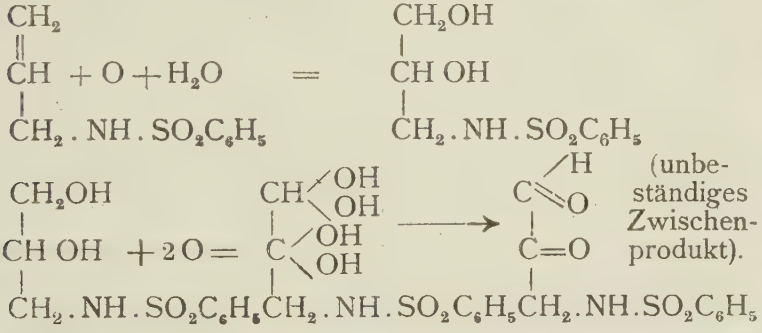
Berechnet für $C_9H_{11}O_2SN$:	Gefunden:
C 54,82%	54,70%
H 5,58%	5,82%

Die Oxydation. Wie schon auf Seite 66 erwähnt, ist durch die Oxydation mit Permanganat mit Sicherheit festgestellt worden, dass Allylamin eine Aethylenbindung enthält. Es blieb nun übrig, auf gewöhnlichem Wege, d. h. durch weitgehende Oxydation unter Sprengen der Kette an der Stelle der früheren doppelten Bindung, endgültig die Stelle der letzteren festzustellen, und damit die Wahl zwischen folgenden zwei Struktur-Formeln zu treffen, von denen die eine dem Allylamin und die andere dem echten Isoallylamin[1]) zukommt:

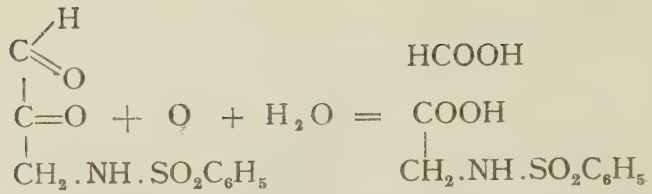
I. $CH_2=CH-CH_2-NH_2$

II. $CH_3-CH=CH-NH_2$

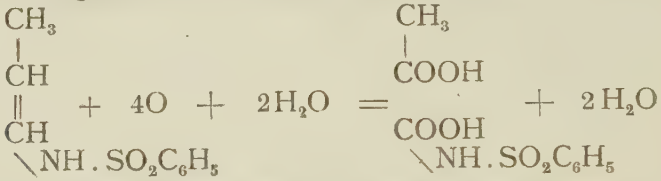
Bei vorsichtigem, stufenweisem Oxydieren mit Permanganat nach der Methode von G. Wagner (l. c. Seite 56) muss das Benzolsulfallylamid der Formel I folgende Stadien durchmachen, das heisst ein gesättigtes Glykol und als Endprodukte der Oxydation Ameisensäure und Benzolsulfaminoessigsäure bilden:



[1]) Das früher sogen. Isoallylamin besitzt, wie ich gezeigt habe (Ber. d. D. Ch Gesell. **36**. Fussnote S. 2709), die cyclische Formel des Methylaethylenimins. Ich habe nach der Methode von Gabriel (l. c.) das entsprechende Amin gewonnen und es in sein Benzolsulfoderivat übergeführt. Das letztere ist in Aethylessigesterlösung gegen übermangansaures Salz äusserst beständig, d. h. es enthält keine Aethylenbindung, sondern ist ein Cycloiminderivat.



Das Benzolsulfallylamid der Formel II muss wesentlich verschiedene Endprodukte der Oxydation liefern, nämlich: Essigsäure und Benzolsulfcarbaminsäure.



Zur Oxydation wurden 5 g Sulfamid mit einer für die vollständige Oxydation ungenügenden, nämlich nur drei Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat oxydiert, um so nicht nur die sauren Endprodukte, sondern auch neutrale Zwischenprodukte zu bekommen. Die Oxydation wurde zweimal durchgeführt, wobei das erste Mal das Sulfamid sorgfältig mit Wasser verrieben wurde, während es das zweite Mal in einer entsprechenden Menge von Aetzkali aufgelöst wurde.

Das zweite Mal wurde mehr neutrales Produkt (Glykol?) gebildet, es blieb weniger Ausgangsmaterial unverändert und die Oxydation verlief im allgemeinen viel glatter.

Die Menge des angewandten Permanganats entsprach in beiden Fällen zwei Molekülen:

$C_3H_5 . NH . SO_2C_6H_5 + 2\,KMnO_4\,[K_2O + 2MnO_2 + 3O]$,

d. h. auf 5 g Sulfamid 8 g Permanganat. Letzteres wurde in Form einer kalten 3-prozentigen Lösung angewendet. Sie wurde zu dem mit Eis abgekühlten Gemisch des Amids mit Wasser (resp. zur alkalischen Lösung) tropfenweise unter beständigem Umrühren zugesetzt. Nachdem die Hälfte des Permanganats zugegeben worden war und seine Entfärbung aufgehört hatte, wurde

der Rest in grossen Portionen zugefügt, das Gemisch noch einige Zeit auf der Schüttelmaschine durchgerührt und nachher 24 oder 48 Stunden stehen gelassen. Nach vollendeter Oxydation, als das Mangandioxydhydrat sich schon auf dem Boden vollständig abgesetzt hatte, wurde die klare Flüssigkeit abfiltriert, das Filtrat mit Kaliumbicarbonat im kleinen Ueberschuss (statt 5,1 g — 6 g, aber beim Versuch mit Aetzkali entsprechend mehr) neutralisiert und in einem Falle der Destillation unterworfen, um die flüchtigen neutralen Produkte zu bestimmen. Das Destillat besass weder Geruch noch Geschmack und reagierte weder mit Fuchsinschwefligersäure noch mit einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd, d. h. es enthielt keine charakteristischen flüchtigen neutralen Produkte.

Die neutralen Produkte der Oxydation. Jede der erhaltenen wässerigen Lösungen wurde auf 100 cm^3 eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt. Der erste Auszug gab ein wenig einer krystallinischen Substanz, von der eine Probe in Essigester leicht durch Permanganat oxydiert wurde, und die unverändertes Ausgangsprodukt vorstellte. Die weiteren Auszüge (15—20 Mal zu 200 cm^3 Aether) ergaben nach dem Verjagen des Aethers eine andere Substanz, die an den Wandungen des Kolbens in Form sternförmiger Rosetten (charakteristisch für viele Glykole) auskrystallisierte und in Essigsäureester das Permanganat nicht mehr entfärbte, d. h. sie erwies sich als gesättigt. In ihr liegt augenscheinlich das erste Produkt der Oxydation des ungesättigten Amins, das Glykol, vor. Die nähere Untersuchung des Glykols und anderer Zwischenprodukte der Oxydation bildet den Gegenstand einer speziellen Arbeit, über welche ich schon eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht habe [1]).

---

[1]) Berichte der Versammlung der russischen Naturforscher und Aerzte in Moskau. 1910. Seite 476.

Die sauren Produkte der Oxydation. Nach der Extraktion der neutralen Produkte wurde die wässerige Lösung auf 5—10 cm^3 eingeengt, unter Abkühlung mit einem kleinen Ueberschuss von kalter verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) vorsichtig versetzt und mit Wasserdampf destilliert, um die flüchtigen Säuren überzutreiben.

Das Destilat (gegen 2 Liter) zeigte sauere Reaktion. Die qualitative Probe auf Ameisensäure mit Silbercarbonat lieferte ein positives Resultat: Das Salz löste sich in einer kleinen Menge des Destillates unter Gasentwicklung, und das farblose Filtrat wurde beim Erwärmen braun (Zersetzung des ameisensauren Silbers unter Ausscheidung vom metallischen Silber).

Daher wurden die Destillate mit frisch bereitetem kohlensaurem Blei neutralisiert und auf dem Wasserbade abgedampft, um die charakteristischen Krystalle des ameisensauren Bleies zu bekommen. In der Tat fielen beim Erkalten der eingeengten Lösungen die glänzenden Nadeln des ameisensauren Salzes aus, die dann aus zwei auf einander folgenden Ausscheidungen gesammelt, gewaschen, getrocknet und getrennt analysiert wurden, indem sie durch Abrauchen in der Muffel mit Schwefelsäure in schwefelsaures Blei übergeführt wurden.

1) 0,1542 g der Substanz lieferten 0,1575 g $PbSO_4$
2) 0,1496 g „ „ „ 0,1527 g „

Berechnet:	Gefunden:	
für $(HCOO)_2$ Pb:	I.	II.
Pb 69,70%	69,87%	69,73%.

Bei weiterem Verdampfen bis zur Trockne, wurden nur Krystalle des ameisensauren Salzes und eine unbedeutende Menge eines unkrystallinischen Häutchens ausgeschieden.

Man kann demnach als festgestellt erachten, dass unter den Oxydationsprodukten als flüchtige Säure sich allein Ameisensäure vorfindet. Dieses Resultat beantwortet schon die Frage nach der Formel für das Allyl-

amin (s. Seite 73), aber es blieb doch noch interessant, die zweite Hälfte des Moleküls der oxydierten Substanz zu finden, umsomehr als die Benzolsulfaminoessigsäure bis jetzt noch unbekannt war. Letzterer Umstand gab Anlass, sie zum Vergleiche zu synthetisieren und genau zu charakterisieren, wovon das nächste Kapitel handelt.

Die Benzolsulfaminoessigsäure musste man in der Lösung suchen, die nach dem Abdestillieren der Ameisensäure hinterblieb. Diese Lösung wurde eingeengt und mit Aether mehrmals ausgezogen, wobei eine weisse, krystallinische Substanz erhalten wurde, die im Aussehen der synthetisch gewonnenen Benzolsulfaminoessigsäure ähnlich war und bei 161°—163° C. schmolz. Sie enthielt Stickstoff und Schwefel.

Das Silbersalz der vorliegenden Säure wurde durch Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit kohlensaurem Silber, Filtrieren und Eindampfen der Lösung dargestellt, wobei sich die Flüssigkeit ein wenig bräunte. Beim Erkalten fiel das Salz in Krystallen von hellgrauer Farbe aus. Sein Silbergehalt wurde durch Glühen des Salzes im Roseschen Tiegel anfangs in einer Wasserstoffatmosphäre und zuletzt auf der Gebläselampe bestimmt.

0,2542 g Substanz lieferten 0,0858 g Ag.

Berechnet für $C_6H_5SO_2 . NH . CH_2COO Ag$.: Gefunden.

Ag 33,54% 33,75%

Folglich sind beide gesuchten Säuren: die Ameisensäure und die Benzolsulfaminoessigsäure, HCOOH und $HOOC . CH_2 . NH . SO_2C_6H_5$, deren Bildung aus dem Amin der Formel $CH_2 : CH . CH_2 . NH_2$ zu erwarten war, in der Tat aufgefunden worden.

Die Oxydation mit Permanganat hat also gestattet, die Konstitution des Allylamins sicherzustellen. Das Permanganat ist dank der von mir vorgeschlagenen Methode zum Reagens auch für ungesättigte und gesättigte Amine geworden. Die Methode selbst hat sich durch den Versuch mit Allylamin als vollständig anwendbar erwiesen zur schrittweisen Oxydation von Aminen, welche die Fähigkeit haben, mit Benzolsulfochlorid Sulfamide zu bilden

II.

Synthese der Benzolsulfaminoessigsäure [1]).

Als ich die Absicht hatte, in dieser Arbeit die Substanzen, die mit dem Radikal der Benzolsulfosäure verbunden sind, zu oxydieren, musste ich in Betracht ziehen, dass unter den Abbauprodukten der Oxydation sich auch solche Säuren vorfinden könnten, in denen dieses Radikal geblieben war. Solche Säuren sind jetzt noch fast unbekannt, und deshalb wird man bei jeder Oxydation eines beliebigen Benzolsulfamids auch die Synthese der betreffenden Säuren ausführen müssen.

In diesem Falle wurde das Allylamin in Form seines Sulfosäurederivates der Oxydation unterworfen; unter den Produkten derselben musste sich die Benzolsulfaminoessigsäure vorfinden.

Zur Identifizierung und zum eingehenderen Studium ihrer Haupteigenschaften musste diese Säure synthetisch dargestellt werden. Das schien nicht schwierig zu sein.

Bei der Einwirkung von Glykokoll (Aminoessigsäure) auf Benzolsulfochlorid durfte man die leichte Bildung der gesuchten Säure erwarten.

Die Reaktion liess sich in der Tat bei Gegenwart von Kalilauge im Sinne der Gleichung:

$$HOOC.CH_2.NH_2 + ClSO_2C_6H_5 + 3KOH =$$
$$= KOOC.CH_2.NK.SO_2C_6H_5 + KCl + 3H_2O$$

durchführen, indem man, wie auf Seite 73 erwähnt, einen Ueberschuss von Alkali und Sulfochlorid anwandte.

Auf 5 g des reinen Glykokolls (Schmelzpunkt 234°—236° C.) wurden 15 g (theoretisch 11,2 g) Aetzkali und 18 g (theoretisch 12 g) Benzolsulfochlorid genommen. Die Reaktion wurde auf gewöhnliche Weise unter Abkühlung ausgeführt, das erhaltene Sulfamid mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieben schöne, weisse, schuppenförmige Krystalle von saurer Reaktion.

[1]) Ein Teil der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurde von mir gemeinsam mit meiner Schülerin, jetzt Assistentin, Fräulein M. Sokolowa, ausgeführt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 163,5—164,5° C. Die qualitative Prüfung bestätigte die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel.

Die reine Säure wurde mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale verbrannt.

0,4029 g Subs. lieferten 0,6643 g CO_2 und 0,1562 g H_2O

Berechnet für $C_9H_9O_4SN$:	Gefunden:
C 44,65	45,06
H 4,19	4,31

Die Löslichkeit dieser Benzolsulfaminoessigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln wurde gefunden, indem in der Siedehitze gesättigte Lösungen auf eine bestimmte Temperatur (17° bis 23°) abgekühlt wurden; nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Krystalle liess man aus einer gewogenen Menge dieser Lösung das Lösungsmittel im Exsiccator verdunsten und wog die restierende Substanz. Die auf diesem Wege erhaltenen Löslichkeitswerte sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

In Wasser	bei 21° C.	—	1,1 %
„ Aceton	„ 20° „		23,76 %
„ Aethylalkohol . . .	„ 23° „	—	18,6 %
„ Essigester	„ 19° „	—	4,6 %
„ Aethyläther. . . .	„ 17° „	—	1,5 %
„ Benzol	„ 18° „	—	0,3 %
„ Schwefelkohlenstoff.	„ 19° „	—	0,2 %
„ Chloroform. . . .	„ 19° „	—	0,06 %

Die Säure liefert in Wasser schwerlösliche Salze mit Eisen-, Silber- und Kupferlösungen, in Form von einem gelben Niederschlag für Eisen (Oxyd), von einem weissen Niederschlag für Silber und einem blauen für Kupfer. Alle diese Niederschläge lösen sich in heissem Wasser und fallen beim Erkalten wieder aus.

Das Silbersalz, welches besonders passend ist für die Analyse, ist auf folgenden zwei Wegen bequem zu erhalten:

1) Die wässerige Lösung wird bis zur schwach sauren (fast neutralen) Reaktion mit Ammoniak versetzt,

worauf eine starke Lösung (ca. 10%) von Silbernitrat im Ueberschusse zugegeben wird. Es fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht völlig rein zu erhalten ist.

2) Man kann auch die wässerige Lösung der Säure mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem und sorgfältig ausgewaschenem kohlensaurem Silber vermischen, aufkochen lassen und die Lösung heiss abfiltrieren. Beim Erkalten fallen sogleich vollständig reine Krystalle des Silbersalzes aus.

Beim längeren Kochen der wässerigen Lösung des Silbersalzes wird es etwas zersetzt und scheidet einen schwarzen Niederschlag ab.

Das erhaltene reine Silbersalz wurde der Analyse unterworfen.

1) 0,3132 g der Substanz lieferten 0,1055 g Silber
2) 0,4023 g „ „ „ 0,1359 g „

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_5SO_2.HN.CH_2.COOAg$:	I.	II.
Ag 33,54%	33,68%	33,78%

Die Entstehungsweise der Säure und die Resultate der Analysen stellen ausser Zweifel, dass hier die Benzolsulfaminoessigsäure vorliegt.

Schlussfolgerungen.

1) Die Acylierung primärer und sekundärer Amine mit Hilfe von Benzolsulfochlorid gestattet, den Stickstoff aus der Sphäre der Oxydationsreaktion auszuschalten und nun nur die Kohlenstoffkette, die mit dem Stickstoff in Verbindung steht, zu oxydieren, um ihren Bau zu ermitteln. Auf die genannten Ammoniakderivate lassen sich unter diesen Umständen alle Regeln und Verfahren der vorsichtigen Oxydation mit Permanganat anwenden, die so glänzende Resultate bei den gesättigten und ungesättigten aliphatischen und alicyklischen Verbindungen geliefert haben.

2) Die vorgeschlagene Methode ist äusserst bequem zum Studium auch von schwer zugänglichen Aminen, pa bisweilen schon 0,5 g der letzteren für die Erzielung des gewünschten Resultates genügen. Die Reaktion mit Benzolsulfochlorid verläuft ja mit fast quantitativer Ausbeute, und man erhält aus einem halben Gramm Ausgangsmaterial unter Umständen einige Gramme des Sulfamids, von dem zur ersten Orientierung schon einige Centigramme hinreichen.

3) Durch die Anwendung des wasserhaltigen Essigsäureäthylesters, in dem sich das Permanganat sowie wahrscheinlich fast alle Derivate des Ammoniaks lösen, wird das Gebiet der Anwendbarkeit der Methode, zum mindesten bei der Feststellung, ob eine Verbindung eine Aethylenbindung enthält oder nicht, ausserordentlich erweitert.

4) Die Beschränkung der Anwendbarkeit der Methode auf primäre und sekundäre Amine ist keine absolute, da wir in vielen Methoden, hauptsächlich in der Reaktion

von Braun[1]), Mittel haben, die tertiären Amine in die sekundären überzuführen. Ausserdem erweisen sich einige tertiäre Amine (Dimethylphenylamin, Diäthylphenylamin) unter besonderen Bedingungen als fähig, mit Benzolsulfochlorid Verbindungen einzugehen (noch nicht abgeschlossene eigene Untersuchungen). Jedenfalls werden Versuche zur Ausdehnung der Methode auch auf diese Derivate des Ammoniaks den Gegenstand meiner nächsten Untersuchungen bilden.

5) Ferner beabsichtige ich in nächster Zeit typische Vertreter anderer Klassen, wie: Pyrrol, Hydropyrrole, Indol, hydrierte Pyridine und Chinoline, Azole und Azine, Hydrazine etc., endlich auch die Alkaloide und ihre Zersetzungsprodukte in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Laboratorium
für pharmazeutische Chemie
im Medizinischen Frauen-Institute.
St. Petersburg.

---

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. (1900) **33**, 1438.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Ginzberg, wurde als Sohn des Apothekers Simon Ginzberg und seiner Ehefrau Mathilde am 26. Februar 1870 in Polotzk (Russland) geboren. Meine Schulbildung erhielt ich im Ersten Wilnaer Gymnasium. 1889 bezog ich die Universität Warschau, wo ich nach Absolvierung der Studien erst als Praktikant, dann als Assistent im Laboratorium für organische Chemie bei Prof. Georg Wagner im ganzen 6 Jahre lang arbeitete. 1895—6 war ich gleichzeitig als Vorlesungsassistent der Chemie am Warschauer Veterinär-Institute tätig.

1894 bestand ich an der Kaiserlichen Militär-Medizinischen Akademie zu St. Petersburg das Examen eines Magisters der Pharmazie und im Jahre 1897 verteidigte ich öffentlich für diese Würde an derselben Akademie meine Dissertation: „Ueber Produkte der Verwandlung des Pinens in monocyclische Verbindungen und über die Reaktion von Sobrero".

Im selben Jahre erhielt ich von der Russischen Physiko-Chemischen Gesellschaft in St. Petersburg für meine experimentelle Forschungen den Butlerow-Preis.

1898 folgte ich einem Rufe als staatlicher Dozent der pharmazeutischen Chemie und der Pharmakognosie an das St. Petersburger Medizinische Frauen-Institut, wo ich 1904 zum ausserordentlichen Professor ernannt wurde. Gleichzeitig war ich von 1899 an auch als Privat-Dozent an der Kaiserlichen Militär-Medizinischen Akademie tätig.

Seit 1904 halte ich Vorlesungen über organische Chemie an den höheren naturwissenschaftlichen Frauen-Kursen in St. Petersburg.

In den Sommersemestern 1904 und 1905 arbeitete ich in Göttingen im Laboratorium des Prof. Tamman in der theoretischen Chemie und im Laboratorium des Prof. Dolezalek in der physikalischen Chemie. Im Sommer 1909 war ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät in Freiburg (Schweiz) immatrikuliert, wo ich am 17. Juli die mündliche Doktorprüfung bestand.

Ich habe 32 experimentelle und literarische Arbeiten in russischer, zum Teil auch in deutscher Sprache veröffentlicht, darunter einige Lehrbücher.